

**Komplexverbindungen
der Thallium(III)-halogenide**

von
Karl-Heinz Kilian
aus
Bamberg

1960



Digitized by the Internet Archive
in 2026

Komplexverbindungen der Thallium(III)-halogenide

Der Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg
zur
Erlangung des Doktorgrades

vorgelegt

von

Karl-Heinz Kilian

aus

Bamberg

Als Dissertation genehmigt
von der Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Universität Erlangen - Nürnberg



Tag der mündlichen Prüfung: 14. Februar 1968

Dekan: Universitätsprofessor Dr. W. Haupt

1. Berichterstatter: Universitätsprofessor Dr. K. Brodersen
2. Berichterstatter: Universitätsprofessor Dr. H. Behrens

Vorliegende Arbeit wurde auf Anregung und unter Leitung von

Herrn Dr. G. Thiele

im Institut für Anorganische Chemie I der Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg in der Zeit von September 1965 bis Dezember 1967 durchgeführt.

Meinem sehr verehrten Lehrer

Herrn Professor Dr. K. Brodersen

danke ich für die großzügige Förderung meiner Arbeit sowie für das mir stets entgegengebrachte Vertrauen.

Herrn Dr. G. Thiele

danke ich für die Themenstellung, für seine wertvollen Ratschläge und für seine stete Bereitschaft, mir bei allen Fragen helfend zur Seite zu stehen.

Inhaltsübersicht

=====

	Seite
Zusammenfassung	10
1. Einleitung	13
2. Amminkomplexe der Thallium(III)- halogenide	15
2.1. Überblick über die Amminkomplexe der Trihalogenide des Galliums, Indiums und Thalliums	15
2.2. Die Umsetzung von Thallium(III)-chlorid und Thallium(III)-bromid mit Ammoniak	17
2.3. Differentialthermoanalyse der Ammin- komplexe der Thallium(III)-halogenide	18
2.3.1. Thermischer Abbau des $TlCl_3 \cdot 4,6NH_3$	18
2.3.2. Thermischer Abbau des $TlBr_3 \cdot 4,3NH_3$	23
2.4. Präparative thermische Zersetzung des $TlCl_3 \cdot 4,6NH_3$	25
2.5. Präparative thermische Zersetzung des $TlBr_3 \cdot 4,3NH_3$	28
2.6. Eigenschaften der TlX_3 -Amminkomplexe und des $(NH_4)_3TlCl_6$	29
3. Strukturuntersuchungen an den Ammin- komplexen der Thallium(III)-halogenide und des $(NH_4)_3TlCl_6$	31

3.1.	Debyeogramme der TlX_3 -Amminkomplexe und des $(NH_4)_3TlCl_6$	31
3.2.	I.R.-Spektren der TlX_3 -Amminkomplexe	32
3.3.	Diskussion der Strukturen der $TlCl_3$ - Amminkomplexe und des $TlBr_3 \cdot 4,3NH_3$	37
3.4.	Röntgenstrukturuntersuchungen an Ein- kristallen des $(NH_4)_3TlCl_6$	50
4.	Oniumkomplexe der Thallium(III)-halo- genide	52
4.1.	Tritylkomplexe der Thallium(III)- halogenide	53
4.1.1.	Die Reaktionen des $TlCl_3$ und $TlBr_3$ mit Tritylchlorid bzw. Tritylbromid	53
4.1.2.	Die Nebenreaktion bei der Darstellung des Tritylthalliumtetrachlorids	55
4.1.3.	Die Reaktionen des $TlCl_3$ mit Aryl- und Alkylhalogeniden	57
4.2.	Tetraphenylphosphoniumkomplexe der Thallium(III)-halogenide	60
4.2.1.	Die Reaktion von $TlCl_3$ und $TlBr_3$ mit Tetraphenylphosphoniumchlorid bzw. -bromid	60
4.3.	Die Darstellung von Komplexen des Tetraiodothallat(III)-anions	62

	Seite
4.4. Die I.R.-Spektren der Oniumkomplexe der Thallium(III)-halogenide	64
5. Experimenteller Teil	69
5.1. Darstellung der Ausgangssubstanzen	69
5.1.1. Darstellung des Thallium(III)-chlorids	69
5.1.2. Die Darstellung von Thallium(III)- chlorid bzw. -bromid-Lösungen in Acetonitril	70
5.1.3. Die Absolutierung der Lösungsmittel	71
5.1.4. Die Synthese von Tetraphenylphos- phoniumchlorid bzw.-bromid	71
5.2. Darstellung der Amminkomplexe der Thallium(III)-halogenide	74
5.2.1. Die Umsetzung von $TlCl_3$ - bzw. $TlBr_3$ - Lösung in Acetonitril mit flüssigem NH_3	74
5.2.2. Die Umsetzung von $TlCl_3$ - bzw. $TlBr_3$ - Lösung in Acetonitril mit gasförmigem NH_3	75
5.3. Thermische Zersetzung der TlX_3 - Amminkomplexe	75
5.3.1. Differentialthermoanalyse der TlX_3 - Amminkomplexe	75
5.3.2. Thermischer Abbau des $TlCl_3 \cdot 4,6NH_3$	76
5.3.3. Thermischer Abbau des $TlBr_3 \cdot 4,3NH_3$	78
5.4. Darstellung des $(NH_4)_3TlCl_6$	79

	Seite
5.5. Darstellung des $(\text{NH}_4)_3\text{TlCl}_6$ aus $\text{TlCl}_3 \cdot 3\text{NH}_3$	79
5.6. Die Umsetzung von Tritylchlorid mit TlCl_3	79
5.6.1. Die Umsetzung in unpolaren Lösungsmitteln	79
5.6.2. Die Darstellung in polaren Lösungsmitteln	80
5.6.3. Die Darstellung in Diäthyläther	81
5.7. Die Umsetzung von Tritylbromid mit TlBr_3	83
5.7.1. Die Darstellung in Diäthyläther	83
5.7.2. Die Darstellung in Acetonitril	83
5.8. Die Darstellung von Tritylthalliumtetraiodid	84
5.9. Die Umsetzung der Tetraphenylphosphoniumhalogenide mit Thallium(III)-halogeniden	85
5.9.1. Die Darstellung des Tetraphenylphosphoniumthalliumtetrachlorids	85
5.9.2. Die Darstellung des Tetraphenylphosphoniumthalliumtetrabromids	86
5.9.3. Die Darstellung des Tetraphenylphosphoniumthalliumtetraiodids	86

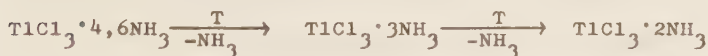
	Seite
5.10. Die Ausführung der I.R.-Spektren	87
5.11. Die Debye- Scherrer-Aufnahmen	88
6. Literaturverzeichnis	90

Zusammenfassung

=====

1. Durch Einleiten von NH_3 in Lösungen von Thallium(III)-chlorid bzw. -bromid in Acetonitril wurden die Amminaddukte $\text{TlCl}_3 \cdot 4,6\text{NH}_3$ und $\text{TlBr}_3 \cdot 4,3\text{NH}_3$ erhalten. Die Differentialthermoanalyse ergab Hinweise auf den thermischen Abbau dieser Addukte.

Beim $\text{TlCl}_3 \cdot 4,6\text{NH}_3$ verlief der Abbau im Hochvakuum unter Bildung ammoniakärmerer Verbindungen.

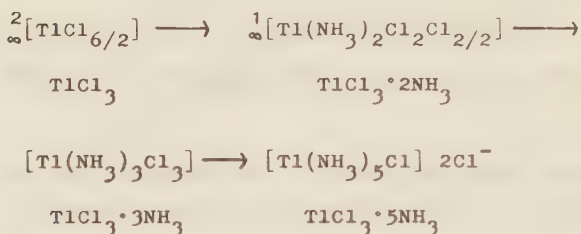


Das Diammin zersetzte sich bei Temperaturen oberhalb 200° in NH_4Cl , $(\text{NH}_4)_3\text{TlCl}_6$ und Thallium(I)-chlorothallate(III) $\text{Tl}_n\text{Tl}_m\text{Cl}_{3m+n}$ wechselnder Zusammensetzung. Ammoniumhexachlorothallat(III) lieferte bei der Umsetzung mit fl. NH_3 ebenso wie $\text{TlCl}_3 \cdot 3\text{NH}_3$ und $\text{TlCl}_3 \cdot 2\text{NH}_3$ das Ammin $\text{TlCl}_3 \cdot 4,6\text{NH}_3$ zurück.

Der thermische Abbau des $\text{TlBr}_3 \cdot 4,3\text{NH}_3$ führte nicht zu NH_3 -ärmeren Amminen, sondern zur Zersetzung unter Bildung von NH_3 , Br_2 und Thallium(I)-bromothallaten(III).

2. Durch infrarotspektroskopische und röntgenographische Untersuchungen konnten Aussagen über die Strukturen der Amminkomplexe gewonnen werden.

In der Struktur des nach D.H. TEMPLETON ¹⁾ im AlCl_3 -Typ kristallisierenden TlCl_3 sind oktaedrische TlCl_6 -Einheiten über gemeinsame Kanten zu Chlor-Metall-Chlor-Schichten verknüpft. Der Einbau von NH_3 in das Koordinationsoktaeder des Thalliums führt unter Beseitigung der Verknüpfung und Verdrängung der Chloranionen auf Zwischengitterplätzen schließlich zu isolierten $[\text{Tl}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]$ -Oktaedern:



3. Mit Hilfe von WEISSENBERG- und Precessionaufnahmen

konnten die Elementarzellenabmessungen des $(\text{NH}_4)_3\text{TlCl}_6$ bestimmt werden. In der rhombischen Elementarzelle ($a = 11,35 \text{ \AA}$; $b = 10,42 \text{ \AA}$; $c = 11,88 \text{ \AA}$) sind 4 Formeleinheiten enthalten.

Die starke Verzwillingung der vorhandenen Kristalle ermöglichte bis jetzt noch keine vollständige Strukturbestimmung. Die bisherigen Ergebnisse lassen das Vorliegen von isolierten TlCl_6 -Oktaedern erkennen.

4. Die für die infrarotspektroskopischen Deutungen benötigten Salze des Tetrahalothallat(III)-anions wurden durch Umsetzung von Thallium(III)-chlorid bzw. -bromid mit Triphenylmethyl- bzw. Tetraphenylphosphoniumhalogeniden in polaren Lösungsmitteln erstmals hergestellt.

5. Durch doppelte Umsetzung der Chlorverbindungen mit NaJ in Acetonitril konnten die entsprechenden Tetrajodothallate(III) erhalten werden. Somit konnte gezeigt werden, daß bei Stabilisierung durch großvolumige Kationen auch Jodoverbindungen des Tl^{3+} beständig sind.

1. Einleitung

Die Komplexchemie des trivalenten Thalliums wurde erstmals von R.J. MEYER ²⁾ und K. RENZ ³⁾ sowie W. KRAUSE und A. GROSSE ⁴⁾ umfassend bearbeitet. Später folgten Arbeiten von S. AHRLAND ⁵⁾ und M.K. AKHEMEDLI ⁶⁾ über die Existenz und Stabilität von Tetrahalothallat(III)-Komplexen in Lösungen. Die Kenntnisse über die Eigenschaften der reinen, kristallinen Komplexe blieben lückenhaft.

Erst eine kürzlich erschienene Arbeit von F.A. COTTON und B.F.G. JOHNSON ⁷⁾ über Koordinationsverbindungen des Thallium(III) beschäftigt sich eingehender mit Zusammensetzung, Isolierung und Struktur solcher Verbindungen. Verbindungen des Tetrahalothallatanions mit Ammonium-, und Arsoniumkationen und Komplexe der Thallium(III)-halogenide mit neutralen Liganden, z.B. Dimethylsulfoxid, Triphenylphosphinoxid, Pyridin, Dipyridyl und Diäthylthiocarbamat sind präparativ leicht darstellbar.

Über die Ammoniakate der Thallium(III)-halogenide liegen in der Literatur widersprechende Angaben vor. R. NAST ⁸⁾ erhielt durch Umsetzung von $TlCl_3$ mit fl. NH_3 ein Ammin der Zusammensetzung $TlCl_3 \cdot 4NH_3$. Von Eph.S. MILLMAN ⁹⁾ war bereits früher ein $TlCl_3 \cdot 3NH_3$ beschrieben worden,

dessen thermischer Abbau nach A.P. KOTSCHETKOWA ¹⁰⁾ zu NH_3 -ärmeren Amminen führt.

Es erschien deshalb interessant, das System Thallium(III)-halogenid-Ammoniak näher zu untersuchen, um die Existenzbedingungen der verschiedenen Ammine sowie deren Eigenschaften zu bestimmen.

Über den strukturellen Aufbau der Ammine lagen bisher keine Angaben vor.

Die Koordinationszahl des Tl(III) in Komplexverbindungen ist in der Literatur umstritten; diskutiert werden tetraedrische, quadratisch planare, trigonal bipyramidale und oktaedrische Anordnungen der Liganden.

Strukturuntersuchungen an den Amminen der Thallium(III)-halogenide erschienen deshalb besonders interessant, da bei unterschiedlichem NH_3 -Gehalt mit einem Wechsel der Koordinationszahl zu rechnen war.

2. Amminkomplexe der Thallium(III)-halogenide

2.1. Überblick über bekannte Amminkomplexe der

Trihalogenide des Galliums, Indiums und Thalliums

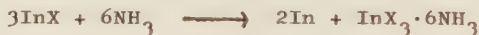
Über die Darstellung und das thermische Verhalten der Amminkomplexe der Trihalogenide des Galliums, Indiums und Thalliums wurde 1957 von A.P. KOTSCHETKOWA und W.G. TRONEW ¹⁰⁾ berichtet.

Beim Aufpressen von NH_3 -Gas auf die Lösungen von MeCl_3 ($\text{Me} = \text{Ga}, \text{In}, \text{Tl}$) in Äther erhielten sie die Ammine $\text{GaCl}_3 \cdot 5\text{NH}_3$, $\text{InCl}_3 \cdot 5\text{NH}_3$, $\text{TlCl}_3 \cdot 3\text{NH}_3$. Die Pentamminverbindungen geben schon bei Raumtemperaturen ein Mol NH_3 ab unter Bildung von $\text{MeCl}_3 \cdot 4\text{NH}_3$ ($\text{Me} = \text{In}, \text{Ga}$).

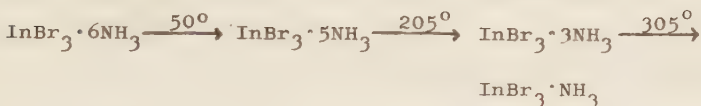
Beim Erhitzen der Gallium- und Indiumkomplexe entstehen die sublimierbaren Monamminverbindungen $\text{GaCl}_3 \cdot \text{NH}_3$ und $\text{InCl}_3 \cdot \text{NH}_3$.

Im Gegensatz dazu geht das $\text{TlCl}_3 \cdot 3\text{NH}_3$ bei 170° in eine Verbindung der ungefähren Zusammensetzung $\text{TlCl}_3 \cdot 2\text{NH}_3$ über. Bei höheren Temperaturen setzen Redoxreaktionen ein, die zu Thallium(I)-Verbindungen führen.

KOTSCHETKOWA ¹¹⁾ berichtet außerdem über die Disproportionierung der Indium(I)-halogenide in flüssigem NH_3 nach der Gleichung ($\text{X} = \text{Br}, \text{J}$):



Beim Erwärmen werden die Hexamminkomplexe thermisch abgebaut, z.B.



Ein Diammin konnte nicht beobachtet werden.

R.J. MEYER ²⁾ erhielt durch Einleiten von NH_3 in eine alkoholische Lösung der Thalliumhalogenide die Verbindungen $\text{TlX}_3 \cdot 3\text{NH}_3$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$). Über die Eigenschaften der so erhaltenen Addukte findet man bei MEYER folgende Angaben:

$\text{TlCl}_3 \cdot 3\text{NH}_3$ zersetzt sich beim Erhitzen unter NH_3 -Entwicklung und Bildung von NH_4Cl und TlCl . Es wird von Wasser sofort unter Abscheidung von Tl_2O_3 zersetzt. Nach einer Auflösung in HCl scheiden sich beim Eindampfen weisse Kristalle der Zusammensetzung $(\text{NH}_4)_3\text{TlCl}_6$ ab, die einen kubischen Habitus besitzen.

Das $\text{TlBr}_3 \cdot 3\text{NH}_3$ geht bei 100° unter Verlust von Brom und NH_3 in eine dunkelgelbe, zähe Masse über, die bei stärkerem Erhitzen weiter NH_3 , NH_4Br und dann Brom abspaltet. Als Rückstand bleibt TlBr . Mit Wasser tritt ebenfalls sofort Zersetzung unter Abscheidung von schwarzem Tl_2O_3 ein. Eph.S. MILLMAN ⁹⁾ schlug für das $\text{TlCl}_3 \cdot 3\text{NH}_3$ eine Struktur mit oktaedrischer Umgebung des Thalliums nach der folgenden Formulierung vor: $[\text{Tl}(\text{NH}_3)_6]\text{TlCl}_6$.

R. NAST ⁸⁾ berichtet über ein $\text{TlCl}_3 \cdot 4\text{NH}_3$, dargestellt durch Zutropfen einer absoluten ätherischen Lösung von TlCl_3 zu flüssigem NH_3 . Es bildet sich sofort ein farbloser Niederschlag. Mit Wasser tritt Zersetzung unter Abscheidung von $\text{Tl}(\text{OH})_3$ ein.

Während Darstellung und Eigenschaften der Ammine des Galliums und Indiums gut untersucht sind, empfanden wir die Angaben bei den Amminen der entsprechenden Thalliumhalogenide als unvollständig und teilweise widersprüchlich. Es erschien deshalb reizvoll, das System $\text{TlX}_3 \cdot \text{NH}_3$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$) nochmals näher zu untersuchen.

2.2. Die Umsetzung von Thallium(III)-chlorid und

Thallium(III)-bromid mit Ammoniak

Läßt man TlCl_3 - bzw. TlBr_3 -Lösung in Acetonitril zu flüssigem Ammoniak tropfen, so fällt augenblicklich eine pulverförmige, farblose Substanz aus. Die gleiche Verbindung kann auch durch Einleiten von NH_3 -Gas in die entsprechende Acetonitrillösung erhalten werden.

Das nach diesen Verfahren hergestellte Ammin gab (selbst nach stundenlangem Trocknen im Hochvakuum) bei Zimmertemperatur unter Normaldruck noch kontinuierlich Ammoniak ab. In Übereinstimmung damit ergaben die Analysen schwan-

kenden NH_3 -Gehalt bis zu maximal 4,6 Mol NH_3 pro Mol Thallium(III)-halogenid. Ein höherer NH_3 -Gehalt, etwa $\text{TlX}_3 \cdot 5\text{NH}_3$ und $\text{TlX}_3 \cdot 6\text{NH}_3$ ist demnach nur unter größeren NH_3 -Drucken zu erwarten. Diese Ammine sind unter Normalbedingungen instabil und geben sofort NH_3 ab.

Sowohl das TlCl_3 - als auch das TlBr_3 -Ammoniakat ist verhältnismäßig wenig feuchtigkeitsempfindlich, in Wasser tritt aber schnell Zersetzung unter Bildung des schwarzen Tl_2O_3 ein (Debyeogramm).

Um die Abgabe des Ammoniaks und das thermische Verhalten der Verbindungen qualitativ verfolgen zu können, stellen wir differentialthermoanalytische Untersuchungen an.

2.3. D.T.A der Amminkomplexe der Thallium(III)-halogenide

2.3.1. Thermischer Abbau des $\text{TlCl}_3 \cdot 4,6 \text{ NH}_3$

Führt man die Analyse unter Normaldruck im Bereich von $20^\circ - 300^\circ \text{ C}$ durch, so sind auf dem Diagramm (Abb. 1) die folgenden irreversiblen Vorgänge (siehe Abkühlkurve) erkennbar:

Der erste, langgezogene endotherme peak stellt die kontinuierliche Abgabe von NH_3 dar; seine Breite ist ein-

deutig von der Aufheizrate abhängig. Die endotherme Reaktion bei 235° dürfte auf das Absublimieren von NH_4Cl zurückzuführen sein mit nachfolgender Zersetzung des Reaktionsproduktes in zwei Stufen (241° und 247°).

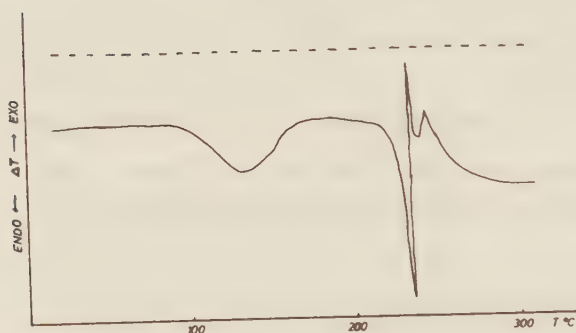


Abb. 1: Thermogramm des $\text{TlCl}_3 \cdot 4,6\text{NH}_3$ bei Normaldruck (Aufheizrate 15°C/min)

---- Abkühlkurve

Das Zersetzungsprodukt ist zitronengelb gefärbt und enthält laut Debyeogramm kein TlCl . Wahrscheinlich handelt es sich um ein Gemisch von Tl(I) -chloro-thallaten(III), $\text{Tl}_n\text{Tl}_m\text{Cl}_{n+3m}$.

Eine D.T.A im Hochvakuum ergibt ein neues und sehr aufschlußreiches Bild (Abb. 2). Dabei waren besonders zwei endotherme peaks unterhalb 200° interessant.

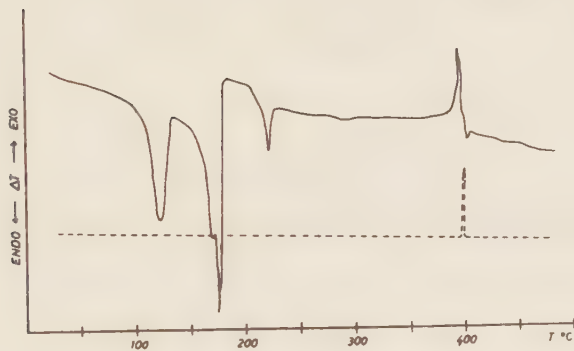


Abb. 2: Thermogramm des $\text{TiCl}_3 \cdot 4,6\text{NH}_3$ im Hochvakuum (Aufheizrate 15°C/min)

----- Abkühlkurve

Sie ließen sich unter den verschiedensten Versuchsbedingungen - Veränderung der Aufheizrate und des Druckes - immer gut reproduzieren, und es traten nur Abweichungen in der peak-Breite und kleine ($2-5^{\circ}$) Temperaturverschiebungen auf. Oberhalb 200° war das Diagramm allerdings äußerst schlecht reproduzierbar.

Um über die endothermen peaks bei 129° bzw. 175° weitere Informationen zu gewinnen, wurde das Thermogramm im Vakuum zuerst bis 150° aufgenommen, gekühlt und wieder bis 180° aufgeheizt. Das so erhaltene Diagramm (Abb. 3) zeigt, daß sich bei 129° in einer endothermen Reaktion unter Abgabe von Ammoniak quantitativ eine neue Verbindung bildet.

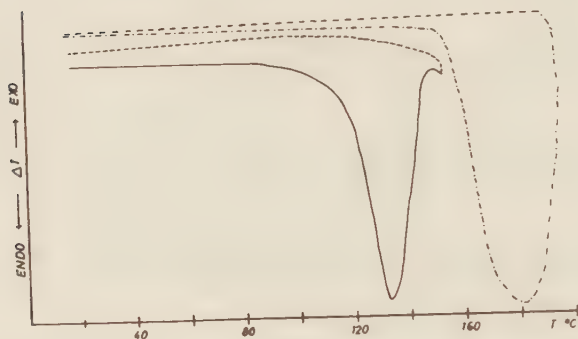


Abb. 3: Thermogramm des $\text{TlCl}_3 \cdot 4,6\text{NH}_3$ im Hochvakuum (Aufheizrate 15°C/min)

— erster Aufheizvorgang
-.- zweiter Aufheizvorgang

Wie wir später nachweisen konnten, handelt es sich hierbei um das Addukt $\text{TlCl}_3 \cdot 3\text{NH}_3$. Daß dieser Abbau praktisch

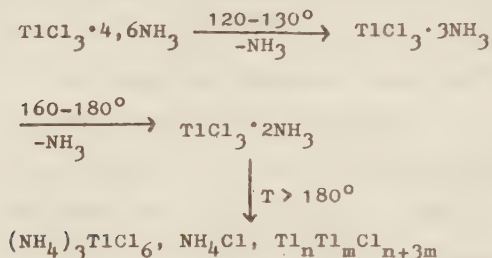
quantitativ verläuft, zeigt eine Wiederholung der Aufheizung (siehe Abb. 3: zweiter Aufheizvorgang). Der endotherme peak bei 129° tritt nun nicht mehr auf.

Bei 175° wird $\text{TlCl}_3 \cdot 3\text{NH}_3$ unter Abgabe von NH_3 thermisch zersetzt. Diese Reaktion - vergleicht man die Flächen der peaks miteinander - scheint bedeutend mehr Wärme zu verbrauchen als der erste Vorgang, der Abbau des $\text{TlCl}_3 \cdot 4,6\text{NH}_3$. Die sich bildende Substanz - es ist $\text{TlCl}_3 \cdot 2\text{NH}_3$ - sublimiert, und so enthält der peak einen Teil an Sublimationsenergie. Wird eine Temperatur von 180° nicht überschritten, so verläuft die Abkühlungskurve geradlinig. Wie Abb. 2 zeigt, beginnt bei 190° bereits eine exotherme Zersetzung der Substanz. Die Zersetzung ist bei ungefähr 200° abgeschlossen.

Eine eindeutige Identifizierung des Zersetzungsproduktes gelang nicht. Da aus dem Reaktionsgemisch bei 224° $(\text{NH}_4)_3\text{TlCl}_6$ absublimierte, muß die Zersetzung unter Bildung von Thallium(I)-Verbindungen erfolgen. Wahrscheinlich entstehen Thallium(I)-chlorothallate(III). Dieser Verbindungsklasse gehören eine Reihe von Komplexen mit hochkomplizierten Strukturen an. Z.B. scheiden sich aus einer salzsauren Lösung, die Tl^+ neben Tl^{3+} enthält - in Abhängigkeit vom Konzentrationsverhältnis - Kristalle mit unterschiedlicher Farbe und Habitus ab. Die Pulveraufnahmen solcher Produkte sind äußerst linienreich und wenig charakteristisch. Eine röntgenographische

Identifizierung war deshalb unmöglich.

Zusammenfassend läßt sich der thermische Abbau des $\text{TlCl}_3 \cdot 4,6\text{NH}_3$ im Hochvakuum wie folgt darstellen:



2.3.2. Thermischer Abbau des $\text{TlBr}_3 \cdot 4,3\text{NH}_3$

Die Differentialthermoanalyse des TlBr_3 -Amminkomplexes zeigt unter Normaldruck von 20 - 200° einen sehr einfachen Verlauf (Abb. 4). Die Aufheizkurve weist auf zwei endotherme Vorgänge bei 126° und 177° hin. Dem folgt ein etwas unscharfer exothermer peak bei 183°. Alle Vorgänge verlaufen irreversibel, die Abkühlkurve zeigt nur einen gut ausgeprägten Erstarrungspeak bei 123°.

Eine eindeutige Interpretation des Diagrammes war nicht möglich, da quantitative Abbauversuche einen äußerst

verwickelten Vorgang erkennen ließen. Der peak bei 126° rührt wahrscheinlich von der endothermen Abgabe von Ammoniak, NH_4Br und Brom her.

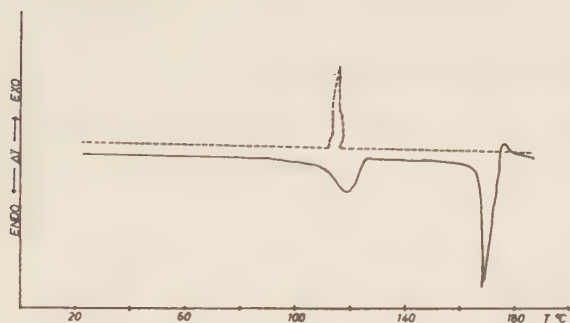


Abb. 4: Thermogramm des $\text{TlBr}_3 \cdot 4,3\text{NH}_3$ bei
Normaldruck (Aufheizrate 15°C/min)
---- Abkühlkurve

Der peak bei 177° entspricht einem Aufschmelzen des Zersetzungsrückstandes, dem sich eine weitere Zersetzung anschließt. Der exotherme peak in der Abkühlungskurve bei 123° ist der Erstarrungspunkt eines Teiles des Zersetzungsproduktes. Der Rückstand bildet eine zähe, rotgelbe Schmiere, die aus Tl(I) -bromothallaten(III) besteht und noch Spuren von NH_3 enthält.

2.4. Präparative thermische Zersetzung des $\text{TlCl}_3 \cdot 4,6\text{NH}_3$

Die Ergebnisse der Differentialthermoanalyse lieferten Anhaltspunkte für die thermische Zersetzung des Rohammins $\text{TlCl}_3 \cdot 4,6\text{NH}_3$ in einer Sublimationsapparatur im Hochvakuum. Beim Erwärmen auf $120 - 130^\circ$ (Ölbadtemperatur) wird unter starkem Aufwirbeln der Substanz Ammoniak abgegeben (nachweisbar in der Kühlfalle).

Nach Beendigung der NH_3 -Abgabe bleibt eine farblose Verbindung zurück, deren Bruttozusammensetzung die Formel $\text{TlCl}_3 \cdot 3\text{NH}_3$ besitzt.

Analysenergebnisse:

	gefunden	berechnet für $\text{TlCl}_3 \cdot 3\text{NH}_3$
Tl	56,0	56,5
Cl	30,2	29,4
NH_3	13,8	14,1
	100,0 %	100,0 %

Mit Wasser zersetzt sie sich sofort unter Bildung von Tl_2O_3 . Sie ist unlöslich in organischen Lösungsmitteln z.B. Chloroform, Äther, Benzol, Methanol.

$\text{TlCl}_3 \cdot 3\text{NH}_3$ gibt im Hochvakuum bei $160 - 180^\circ$ weiter NH_3 ab, es sublimiert eine farblose, flockige Substanz, und der Bodenkörper färbt sich - unter teilweisem kurzem Aufschmelzen - hellgelb, Debyeogramme zeigten, daß das Sublimat stark mit NH_4Cl verunreinigt war.

Gleich dem $\text{TlCl}_3 \cdot 3\text{NH}_3$ erwies sich auch diese Verbindung schwerlöslich in absolutem Methanol; dies ermöglichte das Auswaschen des methanollöslichen NH_4Cl . Die Verbindung zeigte die Bruttozusammensetzung $\text{Tl}_1\text{Cl}_3\text{N}_2\text{H}_6$ entsprechend einem $\text{TlCl}_3 \cdot 2\text{NH}_3$. Die Analyse ergab folgende Werte:

	gefunden	berechnet für $\text{TlCl}_3 \cdot 2\text{NH}_3$
Tl	59,0	59,4
Cl	30,7	30,7
NH_3	9,3	9,9
	99,0 %	100,0 %

Auch diese Substanz zersetzt sich in Wasser unter Bildung von Tl_2O_3 .

Erhöht man, nachdem sich kein $\text{TlCl}_3 \cdot 2\text{NH}_3$ mehr am Sublimationsfinger abscheidet, die Temperatur auf $220 - 240^\circ$, so schmilzt der Bodenkörper wieder auf und die Kühl-

Vorrichtung überzieht sich mit einer glasartigen, spröden Schicht. Beim Abkühlen erstarrt der Zersetzungsrückstand zu einer harten (je nach der Aufheizgeschwindigkeit) schwach bis stark zitronengelb gefärbten Masse.

Das Sublimat enthält wiederum beträchtliche Mengen (30 - 40%) Ammoniumchlorid, wie mit Hilfe von Pulveraufnahmen nachgewiesen werden konnte. Die Verbindung ist außerdem sehr gut löslich in absolutem Methanol. Deshalb mußte das Ammoniumchlorid durch stundenlanges Absublimieren im Hochvakuum bei 100 - 120° entfernt werden.

Die Bruttozusammensetzung der reinen Verbindung entspricht der des von G. NEUMANN ¹²⁾ erstmals beschriebenen $(\text{NH}_4)_3\text{TlCl}_6$.

Wir erhielten folgende Analysenwerte:

	gefunden	berechnet für $(\text{NH}_4)_3\text{TlCl}_6$
Tl	42,9	43,4
Cl	45,0	45,2
NH_4^+	11,1	11,4
	99,0 %	100,0 %

Das Debyeogramm des nach R.J. MEYER ²⁾ aus $TlCl_3$ und NH_4Cl in konzentrierter Salzsäure dargestelltem $(NH_4)_3TlCl_6$ stimmte völlig mit dem der von uns durch Sublimation erhaltenen Verbindung überein. Die von MEYER noch mitgeteilte langsame Zersetzung unter Gelbfärbung konnte von uns nicht beobachtet werden.

Löst man das Salz in flüssigem Ammoniak, so fällt wieder das $TlCl_3 \cdot 4,6NH_3$ aus.

2.5. Präparative thermische Zersetzung des $TlBr_3 \cdot 4,3NH_3$

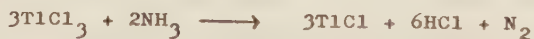
Die Analyse des durch Umsetzung von $TlBr_3$ mit gasförmigem NH_3 erhaltenen Produktes (Tl: 40,0 %; Br: 46,0 %; NH_3 : 14,4 %) stimmt mit der Summenformel $TlBr_3 \cdot 4,3NH_3$ überein. Der Versuch eines stufenweisen Abbaus, ähnlich wie beim Chlorid, scheiterte.

Wird die Substanz unter Normaldruck auf 125 - 135° erhitzt, so zersetzte sie sich unter Bildung von NH_3 und elementarem Brom. Quantitative Untersuchungen zeigten, daß 12 Gew.% NH_3 und 0,66 Gew.% Br_2 abgegeben werden. Als Rückstand bleibt eine hellgelbe, leicht zähe Masse, die sehr langsam kristallin erstarrt.

Im Hochvakuum erfolgt die NH_3 -Abgabe bereits bei $50 - 60^\circ$, bei etwa 100° schmilzt die Substanz unter Gelbfärbung und weiterer NH_3 -Entwicklung. Es entsteht das gleiche Abbau-
produkt wie bei Normaldruck.

2.6. Eigenschaften der TlX_3 -Amminkomplexe und des
 $(\text{NH}_4)_3\text{TlCl}_6$

Bei der Darstellung von $\text{TlCl}_3 \cdot 2\text{NH}_3$ und $(\text{NH}_4)_3\text{TlCl}_6$ durch Erhitzen des $\text{TlCl}_3 \cdot 4,6\text{NH}_3$ im Hochvakuum tritt stets eine partielle Zersetzung des Ausgangsproduktes in TlCl , NH_4Cl und N_2 ein. Die Reduktion des TlCl_3 läßt sich nach folgendem Reaktionsschema formulieren:



Durch die ausgezeichnete Sublimierbarkeit der Verbindungen $\text{TlCl}_3 \cdot 2\text{NH}_3$ und $(\text{NH}_4)_3\text{TlCl}_6$ - die bis jetzt in der Literatur noch nicht beschrieben wurde - war die Trennung von den Zersetzungsprodukten möglich, und damit die Voraussetzung für eine genaue Bestimmung der Bruttozusammensetzung gegeben. Das $\text{TlCl}_3 \cdot 2\text{NH}_3$ weist in seiner Sublimierbarkeit eine Ähnlichkeit mit den Monamminkomplexen des Galliums und Indiums auf.

Alle Ammin Komplexe der Thalliumhalogenide hydrolysieren in Wasser sofort zu Tl_2O_3 , $NH_4Cl(Br)$ und NH_3 . Läßt man die Ammoniakate einige Stunden an der Luft liegen, so treten in den Debeyogrammen die Linien des NH_4Cl auf.

Leitfähigkeitsmessungen scheiterten an der Unlöslichkeit der Komplexe in allen gebräuchlichen Lösungsmitteln. Erprobt wurde die Löslichkeit in Methanol, Äthanol, Benzol, Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff, Tetrahydrofuran und fl. NH_3 .

Das $TlCl_3 \cdot 3NH_3$ färbt sich - im Schlenkrohr unter N_2 -Atmosphäre - nach einigen Wochen leicht braun. Doch weder in der analytischen Zusammensetzung, im Debyeogramm und im I.R.-Spektrum sind Unterschiede zu dem frisch bereiteten, farblosen Produkt festzustellen.

Werden das $TlCl_3 \cdot 2NH_3$ und das $TlCl_3 \cdot 3NH_3$ mit fl. NH_3 gewaschen, so erhält man das $TlCl_3 \cdot 4,6NH_3$ zurück, $(NH_4)_3TlCl_6$ löst sich in siedendem Ammoniak auf, und nach einigen Minuten fällt aus der Lösung eine farblose Substanz aus: $TlCl_3 \cdot 4,6NH_3$. Wäscht man das Salz mehrmals mit flüssigem NH_3 , so bleibt wiederum $TlCl_3 \cdot 4,6NH_3$ zurück.

Löst man die Ammin Komplexe in verdünnter Salzsäure und engt die Lösung im Vakuum ein, so fallen farblose Nadeln und Blättchen aus, deren Bruttozusammensetzung der Formel $(NH_4)_3TlCl_6$ entspricht.

3. Strukturuntersuchungen an den Amminkomplexen der

Thallium(III)-halogenide und des $(\text{NH}_4)_3\text{TlCl}_6$

3.1. Debyeogramme der TlX_3 -Amminkomplexe und des $(\text{NH}_4)_3\text{TlCl}_6$

Die Debyeogramme der Amminkomplexe sind äußerst linienreich und weisen auf große Gitterkonstanten hin (Abb. 5).

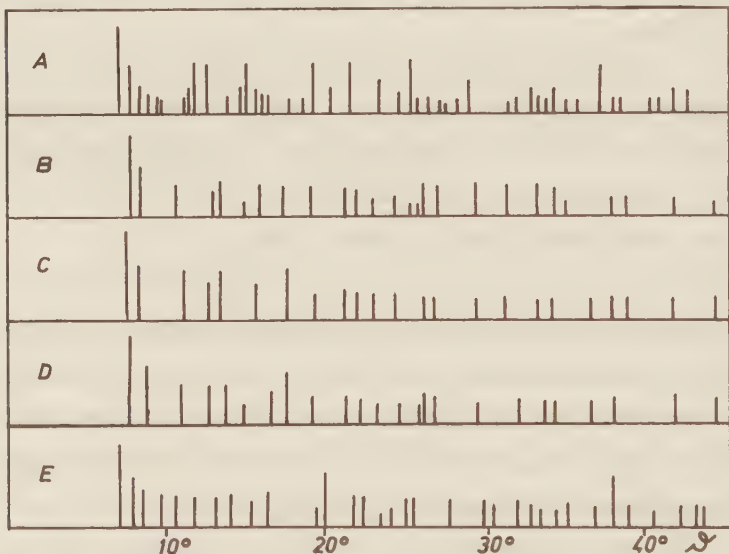


Abb. 5: Pulveraufnahmen der Amminkomplexe und des $(\text{NH}_4)_3\text{TlCl}_6$ (Strichdiagramme der Debye-Scherrer-Aufnahmen).

A: $(\text{NH}_4)_3\text{TlCl}_6$; B: $\text{TlCl}_3 \cdot 4,6\text{NH}_3$; C: $\text{TlCl}_3 \cdot 3\text{NH}_3$;

D: $\text{TlCl}_3 \cdot 2\text{NH}_3$; E: $\text{TlBr}_3 \cdot 4,3\text{NH}_3$

Außerdem sind die Aufnahmen der einzelnen Amminkomplexe sehr ähnlich. Dies legt die Vermutung nahe, daß der Grundtyp der Struktur in all den Verbindungen erhalten bleibt. Auch das Debyeogramm des $(\text{NH}_4)_3\text{TlCl}_6$ zeigt strukturelle Ähnlichkeit mit denen der Ammine.

3.2. I.R.-Spektren der TlX_3 -Amminkomplexe

Obwohl die Struktur der Ammin-Komplexe hochkompliziert ist, kann zum Verständnis der Schwingungsspektren ein einfaches 1:1-Modell $\text{M}-\text{NH}_3$ mit C_{3v} -Symmetrie benutzt werden ^{13,14}). Die Schwingungsarten eines so vereinfachten Modells können durch die eines tetraedrischen MNY_3 -Moleküls wiedergegeben werden (Abb. 6).



Abb. 6: Modell zur Ableitung der Schwingungsspektren der Metall-Amminkomplexe

Für ein solches 1:1 Komplex-Modell ($Y = H$) lassen sich die 6 folgenden Schwingungen erwarten:

- ν_{as} : antisymmetrische NH_3 -Valenzschwingungen
- ν_s : symmetrische NH_3 -Valenzschwingung
- δ_d : degenerierte NH_3 -Deformationsschwingung
- δ_{sym} : symmetrische NH_3 -Deformationsschwingung
- ρ_r : rocking NH_3 -Schwingung
- ν_{M-N} : M-N-Valenzschwingung

In Übereinstimmung mit der Auswahlregel für die Punktgruppe C_{3v} , sind diese Schwingungen sowohl I.R.- als auch Raman-aktiv.

Die NH_3 -Valenzschwingungen konnten empirisch zugeordnet werden, sie erscheinen immer zwischen 3400 cm^{-1} und 3000 cm^{-1} . Die drei Deformationsarten wurden erstmals von NAKAGAWA und MIZUSHIMA^{15,16)} zugeordnet. Die Zuordnung der M-N-Valenzschwingung ist in der Literatur immer noch problematisch^{17,18,19,20)}.

Die NH_3 -Gruppen in Metall-Amminokomplexen haben charakteristische Absorptionsbereiche, die nur sehr wenig von der Art des Metallions und von der Anzahl der Ammingruppen im Molekül abhängig sind.

Vergleicht man die Spektren einer großen Anzahl von Metall-Amminen, so gelten für die Zuordnung der einzelnen Schwingungen folgende Bereiche ²⁰⁾:

ν_{NH_3}	:	3200 - 3300	cm^{-1}
$\delta_{\text{d-NH}_3}$	:	1600	cm^{-1}
$\delta_{\text{s-NH}_3}$	:	1200 - 1340	cm^{-1}
ρ_{NH_3}	:	600 - 900	cm^{-1}
$\nu_{\text{M-N}}$	:	300 - 500	cm^{-1}

G.F. SVATOS ²¹⁾ führte Berechnungen der Kraftkonstanten des Molekülmodells M-NH_3 aus. Die Abhängigkeit der einzelnen Frequenzen von der Kraftkonstanten läßt die theoretische Aussage zu, daß die Verschiedenheit des zentralen Metallatoms sich sehr stark im Wert der NH_3 -rocking Frequenz, beträchtlich in dem der sym. Deformation und nur wenig auf dem der degenerierten Deformation bemerkbar macht. Beide, die rocking- und die symmetrische Deformationsfrequenzen werden gewöhnlich mit wachsender positiver Ladung des Komplexes nach höheren Wellenzahlen verschoben.

FUJITA ¹⁴⁾ zeigte außerdem, daß die NH_3 -rocking-Frequenz vom Komplexanion abhängig ist und vom J^- zum Cl^- hin zu höheren Wellenzahlen ansteigt. Er führte diese Beobachtungen darauf zurück, daß die Wasserstoffbindung zwischen

der N-H-Bindung und den äußeren Anionen in der Reihe $\text{J}^- < \text{Br}^- < \text{Cl}^-$ zunimmt.

Die von uns in den Thallium-Amminkomplexen gefundenen Absorptionsbanden werden in Tabelle 1 wiedergegeben. Die Verschiebung (32 cm^{-1}) der NH_3 -rocking nach höheren Frequenzen beim Übergang vom Bromid zum Chlorid ist auch hier zu beobachten.

Die rocking- und die niedrigstliegenden symmetrischen Deformationsfrequenzen der drei Ammin- TlCl_3 -Komplexe erfahren vom $\text{TlCl}_3 \cdot 2\text{NH}_3$ zum $\text{TlCl}_3 \cdot 4,6\text{NH}_3$ hin eine Verschiebung nach höheren Wellenzahlen. Nach SVATOS²¹⁾ dürfte somit eine Zunahme der positiven bzw. Abnahme der negativen Ladung des Thalliumkoordinationspolyeders in dieser Richtung erfolgen.

Die Banden nahe 1400 cm^{-1} wurden sowohl von G.M. BARROW²²⁾ als auch von T. SHIMANOUCI²³⁾ in Amminkomplexen beobachtet. Eine eindeutige Zuordnung erfolgte nicht.

TABELLE 1 - I.R.-Spektren der TiX_3 -Ammine (in cm^{-1})

	$\nu(\text{NH}_3)$	$\delta_{\text{d}}(\text{NH}_3)$	$\delta_{\text{s}}(\text{NH}_3)$	$\rho(\text{NH}_3)$	$\nu(\text{Ti-N})$	$\nu(\text{Ti-Cl})$
$\text{TiCl}_3 \cdot 4,6 \text{ NH}_3$	3310 s, b 3220 s, b 3145 m	1596 m 1416 m	1235 s, sh 1210 s 1195 m	670 s	360 s	292 vs
$\text{TiCl}_3 \cdot 3 \text{ NH}_3$	3310 s, b 3220 s, b 3130 m	1590 m 1410 w	1235 s 1210 m 1190 m	665 m, b	359 m	275 vs
$\text{TiCl}_3 \cdot 2 \text{ NH}_3$	3310 s, b 3220 s, b 3130 m	1590 m 1417 m	1235 s 1211 m 1185 m	659 m, b	354 m	264 vs
$\text{TiBr}_3 \cdot 4,3 \text{ NH}_3$	3300 s, b 3215 s, b 3130 m	1586 s 1411 vw	1210 vs 1163 w, sh	638 m, b	365 s 380 s	
NH_3^{14}	3414 3336	1628	950			$(\text{NH}_4)_3 \text{TiCl}_6$ 282 vs

3.3. Diskussion der Strukturen der TlCl_3 -Amminkomplexe und des $\text{TlBr}_3 \cdot 4,3\text{NH}_3$

Die Komplexverbindungen der Thallium(III)-halogenide mit neutralen Liganden, z.B. Dimethylsulfoxid, Pyridin, 1,10-Phenanthrolin ⁷⁾, haben meist die stöchiometrische Zusammensetzung TlX_3L_2 . Eine Ausnahme bildet die Verbindung $\text{TlJ}_3 \cdot 3\phi_3\text{PO}$ ⁷⁾, die dem Typ TlX_3L_3 entsprechen würde.

Um Hinweise für die Strukturen der Thallium-Halogen-Ammine zu gewinnen, scheint es angebracht, einen Überblick über die Ergebnisse der bis heute durchgeführten Strukturuntersuchungen an Thallium-Halogen-Komplexen anzuführen.

Mit großvolumigen Kationen ($\phi_3\text{C}^+$, $(n\text{-C}_4\text{H}_9)_4\text{N}^+$, $(\text{CH}_3)_4\text{N}^+$, $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{N}^+$, $\phi_4\text{P}^+$, $\phi_4\text{As}^+$) sind verhältnismäßig stabile Komplexe der Zusammensetzung MTlX_4 ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{J}$) zu erhalten ^{7,24,25)}. Mit Sicherheit ist allerdings bis jetzt nur im $\phi_4\text{AsTlCl}_4$ eine tetraedrische Struktur des Anions nachgewiesen, jedoch auch für den Komplex $\text{TlCl}_3 \cdot 2\text{py}$ schlagen KUL'BA ²⁶⁾ und COTTON ⁷⁾ die ionische Struktur $[\text{Tlpy}_4\text{Cl}_2][\text{TlCl}_4]$ vor.

Verbindungen des TlBr_4^- -Anions sind schon länger bekannt ²⁾, z.B. im CsTlBr_4 ^{28,29)} und im $\text{Tl}(\text{TlBr}_4)$ ²⁷⁾.

Im $\text{Tl}(\text{TlBr}_4)$ besitzt, wie von HAZELL ²⁷⁾ gezeigt werden konnte, das TlBr_4^- die Symmetrie T_d ; für das CsTlBr_4 wird jedoch von WATANABE ^{28, 29)} eine quadratisch planare Anordnung der Br-Atome um das Thallium angegeben.

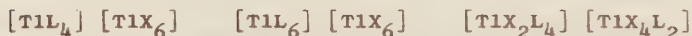
Hexahalothallat-Anionen mit oktaedrischer Struktur sind ebenfalls bekannt, z.B. in den Verbindungen $\text{K}_3\text{TlCl}_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ und $\text{Rb}_3\text{TlBr}_6 \cdot 8/7\text{H}_2\text{O}$ ³⁰⁾, $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{TlCl}_6$ ²⁸⁾, $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4(\text{H}_2\text{O})_2]\text{TlCl}_6$ ³¹⁾, $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{TlBr}_6$ ²⁸⁾. In der Verbindung $\text{Cs}_2[\text{TlCl}_5(\text{H}_2\text{O})]$ ²⁹⁾ und im $\text{K}[\text{TlBr}_4(\text{H}_2\text{O})_2]$ ^{28, 29)} liegen ebenfalls oktaedrische Anordnungen der Liganden um das Thallium vor.

DEACON ³²⁾ schlägt für die Komplexe $(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{TlBr} \cdot 2\text{py}$ und $(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{TlX} \cdot 2\text{Me}_2\text{CO}$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$; $\text{Me} = \text{CH}_3$ -) eine monomere trigonal bipyramidale Struktur vor, die ebenso für das $\text{TlX}_3 \cdot 2\text{DMSO}$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$) angenommen wird ^{7, 32)}.

Aus den soeben aufgezählten Literaturangaben über die Strukturen von Thalliumkomplexen lassen sich folgende Koordinationen des Thalliums diskutieren:

TlX_4^-	tetraedrisch
TlX_4^-	quadratisch planar
TlX_3L_2	trigonal bipyramidal
$[TlX_6]^{3-}$; $[TlX_5L]^{2-}$; $[TlX_4L_2]^-$	oktaedrisch

Zusätzlich zu diesen Möglichkeiten wären noch folgende Anordnungen mit unterschiedlicher Koordination am Thallium denkbar:



Aus dem Vorangegangenen lassen sich für den strukturellen Aufbau der Amminkomplexe des Thalliums die folgenden Möglichkeiten diskutieren:

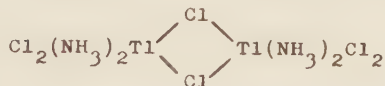
I. Ionischer Bau mit unterschiedlicher Umgebung des Tl

- a) $[Tl(NH_3)_4][TlCl_6] = TlCl_3 \cdot 2NH_3$
- b) $[Tl(NH_3)_4Cl_2][TlCl_4] = TlCl_3 \cdot 2NH_3$
- c) $[Tl(NH_3)_6][TlCl_6] = TlCl_3 \cdot 3NH_3$
- d) $[Tl(NH_3)_4Cl_2][TlCl_4(NH_3)_2] = TlCl_3 \cdot 3NH_3$

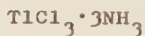
II. Einheitliche Umgebung mit unterschiedlicher Verknüpfung der Koordinationsoktaeder

- a) Oktaederkette über Oktaederspitzen verknüpft
 $^1_2 [TlCl_2(NH_3)_2Cl_{2/2}] = TlCl_3 \cdot 2NH_3$

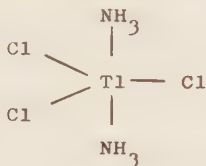
- b) Dimer, Oktaeder über gemeinsame Kanten verknüpft



- c) Isolierte Oktaeder



III. Trigonal bipyramidale Koordination



Um zu der Zusammensetzung $\text{TlCl}_3 \cdot 4,6\text{NH}_3$ zu kommen, müßte das zusätzliche Ammoniak lose in das Gitter eingebaut sein.

Diskussion:

Zur Strukturdiskussion der Ammoniakate der Thallium(III)-halogenide können die folgenden Daten zugrundegelegt werden:

- a) Die Debeyogramme aller drei Amminkomplexe sind nahezu identisch, d.h. die Struktur eines Grundtyps wird durch den zusätzlich eingebauten Ammoniak nur sehr gering verändert.

- b) Die I.R.-Spektren zeigen mit steigendem NH_3 -Gehalt der Ammine eine gleichmäßige Verschiebung der $\rho_r(\text{NH}_3)$, $\checkmark(\text{M-N})$ und $\checkmark(\text{M-Cl})$ nach höheren Wellenzahlen.
- c) Die Amminkomplexe sind selbst in polarsten Solventien (Acetonitril, Aceton, Methanol) unlöslich.

Eindeutig kann das Vorliegen der unter Punkt I angeführten ionischen Strukturen nach den I.R.-Spektren ausgeschlossen werden. Geht man von einer Anordnung

$[\text{Tl}(\text{NH}_3)_4][\text{TlCl}_6]$ für das $\text{TlCl}_3 \cdot 2\text{NH}_3$ aus, so wäre $\text{TlCl}_3 \cdot 3\text{NH}_3$ als $[\text{Tl}(\text{NH}_3)_6][\text{TlCl}_6]$ zu formulieren.

Das heißt, die $\checkmark(\text{Tl-Cl})$ müßte in beiden Spektren identisch sein, ρ_r und $\int_{\text{sym}} \text{N-H}$ Frequenz könnte im $\text{TlCl}_3 \cdot 3\text{NH}_3$ nach niederen Wellenzahlen verschoben werden, da das Tl^{3+} eine größere partielle negative Ladung bekommt ²¹⁾.

Nimmt man für $\text{TlCl}_3 \cdot 2\text{NH}_3$ die Struktur $[\text{Tl}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2][\text{TlCl}_4]$ an, so müßte dem $\text{TlCl}_3 \cdot 3\text{NH}_3$ der Aufbau $[\text{Tl}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2][\text{TlCl}_4(\text{NH}_3)_2]$ entsprechen. Für die Bandenlage in den Spektren wäre damit eine langwellige Verschiebung der TlCl -Schwingung zu erwarten.

Im $\text{TlCl}_3 \cdot 2\text{NH}_3$ müßte die $\checkmark(\text{Tl-Cl})$ des TlCl_4^- -Anions auftreten [Beispiele: $\phi_3\text{CTlCl}_4 \checkmark(\text{Tl-Cl}): 311 \text{ cm}^{-1}$ ²⁴⁾; $\phi_4\text{PTlCl}_4 \checkmark(\text{Tl-Cl}): 310 \text{ cm}^{-1}$ ²⁵⁾; $\phi_4\text{AsTlCl}_4 \checkmark(\text{Tl-Cl}): 292 \text{ cm}^{-1}$ ³³⁾].

Beim $\text{TlCl}_3 \cdot 3\text{NH}_3$ erhöht sich die Koordinationszahl des Anions von 4 auf 6, und eine Erniedrigung der $\nu(\text{Tl-Cl})$ des Anions wäre die Folge (wird die Koordinationszahl des Metallatoms erhöht, erniedrigt sich die $\nu(\text{Me-X})$ -Schwingung). Die Lage der möglichen $\nu(\text{Tl-Cl})$ -Frequenz im $[\text{Tl}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]^+$ -Kation wäre bei höheren Wellenzahlen ($> 315 \text{ cm}^{-1}$) zu erwarten ³⁴).

Außerdem dürfte sich die Änderung im Anion in einem unterschiedlichen Debyeogramm beider Verbindungen ausdrücken.

Betrachtet man Strukturen mit TlX_6^- - bzw. TlX_4^- -Anionen als Grundmodell und lagert in das Gitter NH_3 ein um zu den höheren Amminkomplexen zu gelangen, so wäre auch hier eine Erniedrigung der $\nu(\text{Tl-Cl})$ -Frequenz durch Ausbildung von Wasserstoffbrückenbindungen zu erwarten. Der Gang der Bande erfolgt in den Spektren aber in entgegengesetzter Richtung.

Somit läßt sich mit Sicherheit sagen, daß Strukturen des auf Seite 39 unter Punkt I und Punkt IIa, IIb aufgeführten Typs nicht vorliegen.

Die trigonale bipyramidale Struktur für Thallium-Komplexverbindungen wurde bereits von einigen Autoren ^{7,32}) vorgeschlagen. Ein Beweis dafür konnte aber bis heute noch nicht erbracht werden.

Bei der Verbindung $\text{TiCl}_3 \cdot 2\text{NH}_3$ liegt die Annahme einer 5er-Koordination nahe. Mit der trigonal bipyramidalen Struktur sind für das $\text{TiCl}_3 \cdot 2\text{NH}_3$ drei Isomere zu erwarten (Abb. 7): eine trans-Form (D_{3h}) und zwei cis-Formen (C_{2v} und C_s).

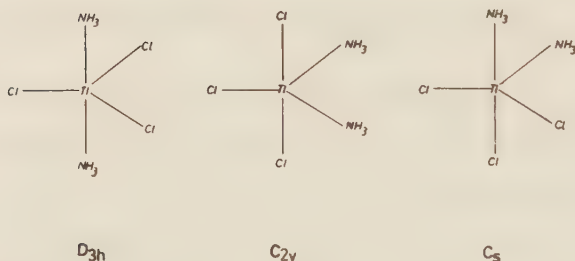


Abb. 7: Isomere des $\text{TiCl}_3 \cdot 2\text{NH}_3$ bei trigonal bipyramidaler Anordnung der Liganden.

Die C_s -Form erlaubt - über Wasserstoffbrückenbindungen - die Ausbildung von gewellten Bändern, wobei pro Molekül noch ein Cl -Atom ohne $\text{NH}_3 \dots \text{Cl}$ -Verknüpfung bleibt.

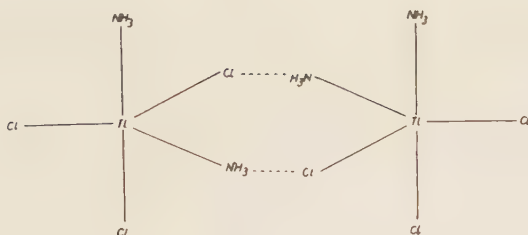


Abb. 8: C_s -Isomeres mit möglichen Wasserstoffbrückenbindungen.

Durch die Bildung von Wasserstoffbrücken wird die $\nu(Tl-Cl)$ erniedrigt, in diesem Falle wäre also ein Aufspaltung der $\nu(Tl-Cl)$ zu erwarten. Im $TlCl_3 \cdot 3NH_3$ - Anlagerung von ein Mol NH_3 an das noch "freie" Cl - müßte dann $\nu(Tl-Cl)$ bei niederen Wellenzahlen zu finden sein. Die Einlagerung von NH_3 kann aber auch die trigonal bipyramidale Struktur in eine oktaedrische überführen, was sich in einem beträchtlichen Unterschied der beiden Debeyogramme äußern müßte.

Bei der C_{2v} -Form ist eine Verknüpfung der Bipyramiden zu Ketten vorstellbar (Abb. 9).

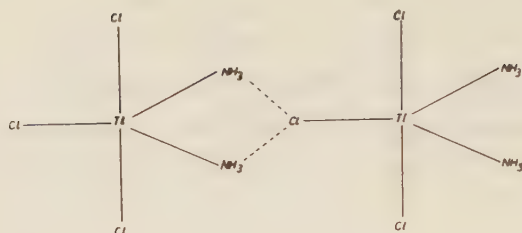


Abb. 9: C_{2v} -Isomeres mit möglichen Wasserstoffbrückenbindungen

Wiederum sind zwei $\nu(\text{Ti-Cl})$ zu erwarten, die mit steigendem NH_3 -Gehalt in die bei niedriger Wellenzahl liegende Bande übergehen müßten. Gleiche Überlegungen gelten auch für die höchstsymmetrische D_{3h} -Konfiguration.

In den Spektren finden wir ein Ansteigen der $\nu(\text{Ti-Cl})$ mit zunehmendem NH_3 -Gehalt zu höheren Wellenzahlen; die Annahme einer trigonalen bipyramidalen Symmetrie kann daher ausgeschlossen werden.

Wie wir bereits oben erwähnten, weist die Ähnlichkeit der Röntgendiagramme der Amminkomplexe und des $(\text{NH}_4)_3\text{TiCl}_6$ auf strukturell gleichbleibende Baugruppen hin. Ein Vergleich der röntgenographischen Daten und

der Strukturen in der Literatur beschriebener Ammino- oder -Aquo-Komplexe läßt ein gemeinsames Bauprinzip erkennen:

oktaedrische Umgebung des Metallions mit der Einlagerung der verbleibenden Liganden oder Kationen in das Gitter. Der Austausch eines Oktaederliganden gegen einen anderen (z.B. NH_3 gegen Cl^-) verändert den Raumbedarf eines solchen Moleküls nur sehr gering. Dazu einige Beispiele:

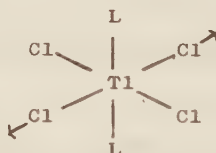
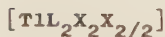
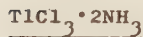
Zusammensetzung	Oktaeder	im Gitter eingelagert	Volumen pro Formeleinheit
$\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{NH}_3$	$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$	2 Cl^-	233 $\text{\AA}^3$
$\text{CrCl}_3 \cdot 5\text{NH}_3$	$[\text{Cr}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]^{2+}$	2 Cl^-	232 $\text{\AA}^3$
$(\text{NH}_4)_2\text{FeCl}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$	$[\text{FeCl}_5(\text{H}_2\text{O})]^{2-}$	2 NH_4^+	240 $\text{\AA}^3$

Wir halten es für naheliegend, den Thallium-Amminokomplexen eine entsprechende Struktur zu geben.

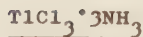
Von dem Oktaedermodell ausgehend, lassen sich folgende Strukturen ableiten ($\text{L} = \text{NH}_3$; $\text{X} = \text{Cl}$):

Oktaeder	entspricht
TlX_6	$TlCl_3$
$TlLX_5$	$TlCl_3 \cdot NH_3$
TlL_2X_4	$TlCl_3 \cdot 2NH_3$
TlL_3X_3	$TlCl_3 \cdot 3NH_3$
TlL_4X_2	$TlCl_3 \cdot 4NH_3$
TlL_5X	$TlCl_3 \cdot 5NH_3$

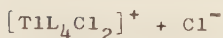
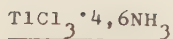
Auf den von uns gefundenen stöchiometrischen Zusammensetzungen angewandt, lassen sich folgende Strukturtypen vorschlagen:



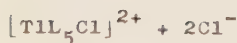
Es ist eine Verknüpfung über $\infty_1 [Tl(NH_3)_2 Cl_2 Cl_{2/2}]$ -Ketten möglich.



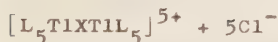
Es sind isolierte Oktaeder zu erwarten.



und



oder dimer:



Auch hier sind isolierte Oktaeder zu erwarten. Die dimere Anordnung des $\text{TlCl}_3 \cdot 5\text{NH}_3$ liegt nach den I.R.-Daten nicht vor, da eine bei hohen Wellenzahlen ($> 315 \text{ cm}^{-1}$) zu erwartende Tl-X-Schwingung auftreten müßte ³⁴⁾.

Die zur Diskussion gestellten Strukturen würden die Ähnlichkeit der Debyeogramme zwanglos erklären. Die Stöchiometrie des $\text{TlCl}_3 \cdot 4,6\text{NH}_3$ kann aus dem Vorliegen der beiden Ammine $\text{TlCl}_3 \cdot 4\text{NH}_3$ und $\text{TlCl}_3 \cdot 5\text{NH}_3$ erklärt werden.

Das $\text{TlCl}_3 \cdot 5\text{NH}_3$ geht dann wahrscheinlich bei Raumtemperatur - unter Abgabe von NH_3 - in das Tetrammin über. Es gelang uns aber nicht, das $\text{TlCl}_3 \cdot 5\text{NH}_3$ rein zu isolieren.

Für eine genaue röntgenographische Strukturanalyse werden Einkristalle benötigt. Die Amminkomplexe fallen jedoch bei ihrer Darstellung als pulverförmige Substanzen an. Versuche zur Darstellung von Einkristallen durch Sublimations- und Lösungsversuche sowie über Transportreaktionen mißlingen.

Die sukzessiven Verschiebungen der ρ_r und δ_{sym} -Frequenzen (siehe Tabelle 2) in den I.R.-Spektren der Amminkomplexe nach höheren Wellenzahlen ist eine Folge der Erhöhung der positiven Ladung am zentralen Tl-Ion.

Tabelle 2

	δ_{sym}	ρ_r	$\nu(\text{Tl-Cl})$
$\text{TlCl}_3 \cdot 2\text{NH}_3$	1235	659	264
	1211		
	<u>1185</u>		
$\text{TlCl}_3 \cdot 3\text{NH}_3$	1235	665	275
	1210		
	<u>1190</u>		
$\text{TlCl}_3 \cdot 4,6\text{NH}_3$	1235	670	292
	1210		
	<u>1195</u>		

Den gleichen Gang findet man bei den I.R.-spektroskopisch gut untersuchten Kobalt-Amminokomplexen ^{21, 23)}. Das Ansteigen der $\nu(\text{Tl-Cl})$ -Frequenz in der gleichen Reihenfolge (Tabelle 2) ist ebenfalls eine Folge der Zunahme der Positivierung des Tl-Atoms ³⁴⁾.

Nach den Ergebnissen dieser Arbeit erscheint uns eine oktaedrische Umgebung des Thalliums in den Amminokomplexen der Thalliumhalogenide gesichert.

Ausgehend vom TlCl_3 , dessen Struktur im AlCl_3 -Typ ¹⁾ aus über gemeinsamer Seiten verknüpften TlCl_6 -Oktaedern aufgebaut wird, führt der Einbau von NH_3 in das Koordinationsoktaeder im ersten Schritt zur Beseitigung der Verknüpfungen. Bei weiterem Einbau verdrängt NH_3 die Cl^- -Anionen aus der Koordinationssphäre auf Zwischengitterplätze.

3.4. Röntgenstrukturuntersuchungen an Einkristallen des $(\text{NH}_4)_3\text{TlCl}_6$

Zur Bestimmung der Abmessungen der Elementarzelle des $(\text{NH}_4)_3\text{TlCl}_6$ wurden von einem Einkristall (0,1 mm lang; 0,3 mm $\varnothing$) WEISSENBERG- und BUERGER-Aufnahmen bei Drehung um $[110]$ angefertigt.

Die durch Auswertung der Einkristallaufnahmen erhaltenen Gitterkonstanten erlaubten eine Indizierung der GUINIER-

Aufnahmen. Durch Ausgleichsrechnungen nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate wurden die genauen Abmessungen der Elementarzelle erhalten:

$$a = 11,35 \pm 0,02 \text{ \AA}$$

$$b = 10,42 \pm 0,02 \text{ \AA}$$

$$c = 11,88 \pm 0,02 \text{ \AA}$$

Die Elementarzelle enthält 4 Formeleinheiten.

Eine weitere Strukturbestimmung war bisher noch nicht möglich, da das vorhandene Kristallmaterial starke Verzwillingungen zeigte.

Ein Vergleich der Gitterkonstanten mit denen anderer Verbindungen der Zusammensetzung $M_3^I M^{III} X_6$, z.B. $(NH_4)_3 FeF_6$ ⁴⁹⁾, die einen Aufbau aus isolierten $M^{III} X_6$ -Oktaedern mit zwischengelagerten M^+ -Kationen besitzen, zeigt weitgehende Übereinstimmung. Dieser Strukturtyp leitet sich vom kubischen $K_2 PtCl_6$ -Typ ($a_0 \approx 10 \text{ \AA}$) durch Einlagerung zusätzlicher Kationen ab. Somit ist auch für $(NH_4)_3 TlCl_6$ ein ähnlicher Aufbau zu erwarten. Beim $(NH_4)_3 TlCl_6$ führt der Einbau des NH_4^+ zu einer rhombischen Verzerrung der Elementarzellen.

4. Oniumkomplexe der Thallium(III)-halogenide
=====

Für die I.R.-spektroskopische Deutung der Komplexverbindungen des Thalliums schien es uns wichtig, Salze des Typs ATlX_4 darzustellen, in denen das TlX_4 -Anion eine tetraedrische Anordnung der Liganden besitzt.

Einige Verbindungen dieser Art mit großen einwertigen Kationen (z.B. $\text{A} = \text{R}_4\text{N}^+$, $\phi_4\text{As}^+$) sind in der Literatur bereits beschrieben ^{7,35}).

Für den Komplex $(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{AsTlCl}_4$ konnte COTTON ⁷⁾ zeigen, daß außer der einem 1:1 Elektrolyt entsprechenden Leitfähigkeit auch Isomorphie zum Eisenkomplex $(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{AsFeCl}_4$ vorliegt. Die Kristallstruktur dieses Eisensalzes ist untersucht; die vier Chloratome sind annähernd tetraedrisch um das Eisenzentralatom angeordnet ³⁶⁾. Für das Tetrahalothallatanion ist damit die gleiche Struktur anzunehmen.

Unseres Wissens sind die entsprechenden Carbonium- und Phosphoniumsalze noch nicht dargestellt worden.

Da eine besondere Stabilität dieser Komplexe nur bei großvolumigen Kationen zu erwarten ist ⁴⁾, lag es nahe, Trityl- und Tetraphenylphosphonium-halogenide für die Umsetzungen zu verwenden.

4.1. Tritylkomplexe der Thallium(III)-halogenide

4.1.1. Die Reaktionen des TlCl_3 und TlBr_3 mit Tritylchlorid bzw. Tritylbromid

Wasserfreies Thallium(III)-chlorid wurde in verschiedenen absolutierten und stickstoffgesättigten Lösungsmitteln aufgelöst oder suspendiert. Unter Rühren ließen wir bei Raumtemperatur eine äquivalente Menge Chlortriphenylmethan, im gleichen Solvens gelöst, zutropfen. Die schwach gelbgrüne Tritylchloridlösung verfärbte sich dunkelbraun, und es fiel nach einigen Minuten ein feinkristalliner Körper aus.

Die auf diese Weise anfallenden Produkte waren - je nach der Art des Lösungsmittels - in Ihrer Farbe und in Bezug auf ihren Reinheitsgrad verschieden. Die Reaktion war meist mit dem Ausfall der gelben Thallium(I)-chlorothallate(III) $\text{Tl}_n\text{Tl}_m\text{X}_{3m+n}$ begleitet, außerdem bildeten sich ölige oder harzige Nebenprodukte.

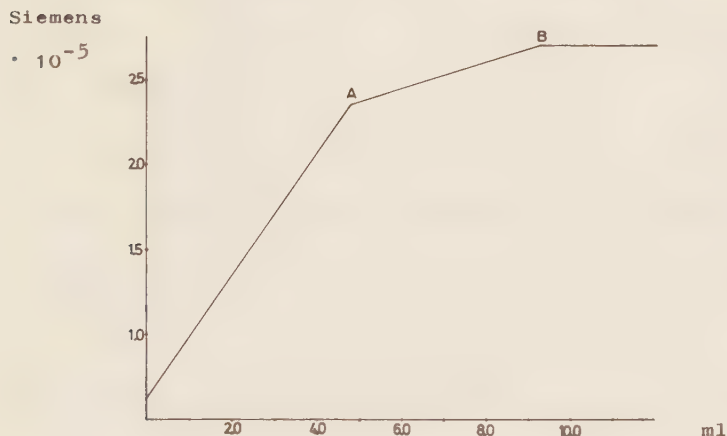
Besonders geeignet für die Umsetzung erwies sich als Lösungsmittel Diäthyläther. Hier gelang es eine wasser- und luftempfindliche, aber einheitliche Substanz zu isolieren, deren Bruttozusammensetzung der Formel des Tritylthalliumtetrachlorids entsprach:

gefunden: Tl: 34,4%; Cl: 22,9%; H: 2,9%; C: 38,3%

berechnet: Tl: 34,8%; Cl: 23,8%; H: 2,5%; C: 38,8%

Der Schmelzpunkt der Verbindung wurde zu 166° bestimmt. Eines der Nebenprodukte, das in größeren Mengen anfiel, konnte als Triphenylmethan identifiziert werden.

Die Änderung der Leitfähigkeit einer TlCl_3 -Lösung in Äther bei Zugabe einer ätherischen Tritylchloridlösung wurde untersucht. Dabei wurde folgende Änderung der Leitfähigkeit festgestellt:



Die Kurve enthält zwei Knickpunkte. Der Punkt A entspricht einer Zusammensetzung 1 Trityl : 2 TlCl_3 . Dieser Komplex konnte nicht isoliert werden. Bei Punkt B ist die äquivalente Menge Tritylchlorid zugegeben. Der Komplex 1 Trityl : 1 TlCl_3 hat sich gebildet.

Zur Darstellung des Trityl-Thalliumtetrabromids versetzten wir TlBr_3 (in Acetonitril aus TlBr und Br_2 dargestellt) mit einer ebenfalls in Acetonitril gelösten äquivalenten

Menge Bromtriphenylmethan. Es bildete sich kein Niederschlag. Nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels im Vakuum bei Raumtemperatur blieben stark verunreinigte orangefarbene Kristalle zurück, Durch Waschen mit Petroläther erhält man eine reine Substanz, deren Bruttozusammensetzung der Formel des Tritylthalliumtetrabromids entspricht. Die quantitative Analyse ergab folgende Werte:

	gefunden	berechnet für $C_{19}H_{15}TlBr_4$
Tl	26,1 %	26,6 %
Br	42,2 %	41,7 %
H	1,9 %	2,0 %
C	29,8 %	29,7 %
	99,0 %	100,0 %

Der Schmelzpunkt der Verbindung wurde zu 164° bestimmt.

4.1.2. Die Nebenreaktion bei der Darstellung des



Als Nebenprodukt bei der Umsetzung von $TlCl_3$ mit Triphenylchlormethan in Äther trat stets ein dunkles, zähflüssiges Öl auf. Diese Flüssigkeit wurde mit Äthanol behandelt, und es konnte eine in langen, farblosen Nadeln

kristallisierende Substanz erhalten werden (Schmelzpunkt 91-92° C; Analyse: 87,0 % C; 5,79% H; Berechnet für Tritan: 87,6% C, 6,1% H).

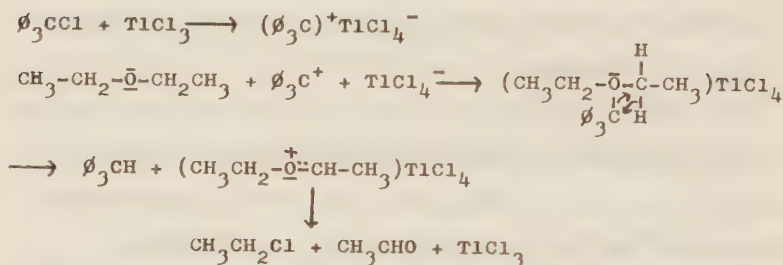
Das erhaltene I.R.-Spektrum stimmt mit dem des Tritans - C₁₉H₁₆ - überein.

Die Bildung des Tritans in Äther aus den Tritylhalogeniden ist auf die Anwesenheit von TlCl₃ zurückzuführen. Sie beruht auf der Wirkung des TlX₃ als Lewissäure; analoge Reaktionen wurden mit den Halogeniden AlCl₃ und ZnCl₂ beobachtet ³⁷⁾.

Nach neueren Untersuchungen von H. MEERWEIN ³⁸⁾ verläuft die Reaktion - bei der Einwirkung von AlCl₃ bzw. ZnCl₂ auf $\phi_3\text{CF}$ und $\phi_3\text{CCl}$ - über die Abspaltung eines Hydrid-Ions vom α -Kohlenstoffatom des Diäthyläthers unter gleichzeitiger Ausbildung eines Carboxonium-Ions. Es bildet mit den Lewisbasen AlCl₄⁻ bzw. ZnCl₃⁻ äußerst unbeständige Komplexe. Diese zerfallen unter Bildung von Acetaldehyd und Äthylchlorid unter Rückbildung der Lewissäure. Wichtige Voraussetzung dieser Reaktion ist die Ausbildung des Tritylcarboniumions:



In Analogie zu MEERWEIN ist beim $TlCl_3$ der folgende Reaktionsablauf zu erwarten:



Die Reaktion verläuft in Richtung Tritanbildung nicht quantitativ ab, da der entstehende ϕ_3CTlCl_4 -Komplex in Äther nur sehr wenig löslich ist.

Der Komplex ϕ_3CTlBr_4 dagegen zeigt in Diäthyläther ein gutes Lösungsvermögen; daher erhielten wir beim Versuch seiner Darstellung in diesem Lösungsmittel große Mengen Tritan und kein Carboniumsalz.

4.1.3. Die Reaktionen des $TlCl_3$ mit Aryl- und Alkylhalogeniden

Die Versuche der Darstellung anderer Carboniumsalze des $TlCl_4^-$ -Anions scheiterten. Wir erhielten meist - unter starker HCl -Entwicklung - tiefgefärbte Lösungen, doch gelang es uns nicht, einheitliche und wohldefinierte Ver-

bindungen daraus zu erhalten. Die Ergebnisse seien im folgenden kurz zusammengefaßt dargestellt:

Die Reaktion von wasserfreiem $TlCl_3$ mit

ϕ_2CHCl : es bildet sich eine cognakfarbene Lösung von öligler Konsistenz. Im U.V.-Spektrum tritt eine starke charge-transfer-Bande bei 245 nm auf. Das ϕ_2CHCl absorbiert im kurzwelligen U.V. bei 233 nm.

ϕCH_2Cl : beim Zutropfen von Benzylchlorid zu festem $TlCl_3$ trat heftige Reaktion unter Freiwerden von HCl ein. Wir erhielten eine tiefrote, harzige Substanz, die nach scharfer Abkühlung bei Raumtemperatur fest blieb. Die Röntgenaufnahme (Debyeogramm) zeigte, daß der Festkörper nicht kristallin vorlag. Es handelt sich um ein polymeres Produkt des Benzylchlorids, dessen Bildung durch $TlCl_3$ katalysiert wurde. Um eine zu heftige Umsetzung zu vermeiden, wurde die Reaktion in verschiedenen polaren und unpolaren Lösungsmitteln durchgeführt. Die Bildung von Polymerisaten war stets zu beobachten.

$(\text{CH}_3)_3\text{CCl}$: Beim Rühren von TlCl_3 in tert.-Butylchlorid verfärbte sich die Suspension nach kurzer Zeit über gelb und rot schließlich dunkelblau. Der nach dem Abziehen des überschüssigen tert.-Butylchlorids (im Vakuum und unter N_2 -Atmosphäre) zurückbleibende Körper konnte nicht kristallin erhalten werden.

Versuche einer chromatographischen Aufarbeitung scheiterten an der Empfindlichkeit der Substanz.

Da nach INGOLD ³⁹⁾ tert.-Butylchlorid stets zu einem geringen Prozentsatz in Isobuten und HCl gespalten ist, und während der Reaktion das Freiwerden von HCl zu beobachten war, lag es nahe, Umsetzungen mit Isobuten durchzuführen. Hierbei wurde ein ähnlich gefärbtes Substanzgemisch harziger Konsistenz erhalten, wie bei der Umsetzung von TlCl_3 mit tert.-Butylchlorid. Als Nebenprodukt konnten größere Mengen Tl(I) -chlorothallate(III) festgestellt werden.

In den tiefgefärbten Reaktionsprodukten nehmen wir die Bildung von starken charge-transfer-Komplexen des TlCl_3 mit den entsprechenden Aryl- und Alkyl-Verbindungen an.

4.2. Tetraphenylphosphoniumkomplexe der Thallium(III)- halogenide

Als großvolumiges und stabilisierendes Kation bot sich das Tetraphenylphosphoniumion an. Wir erhielten schon in wässrigen Lösungen die betreffenden Komplexverbindungen. Voraussetzung für die Darstellung ist die Verwendung äußerst reiner ϕ_4PX -Lösungen ($X = Cl, Br$).

4.2.1. Die Reaktion von $TlCl_3$ und $TlBr_3$ mit ϕ_4PCl bzw. ϕ_4PBr

Versetzt man eine wässrige Lösung von $TlCl_3$ mit der äquivalenten Menge einer wässrigen Lösung von ϕ_4PCl , so fällt sofort ein voluminöser, farbloser Niederschlag aus. Wird die Fällung in Chloroform aufgenommen und dann mit Äther umgefällt, so bilden sich feine, farblose Kristalle mit dem Schmelzpunkt von $183^\circ C$. Die Analyse der Verbindung ergab folgende Werte:

C: 42,0% H: 3,2% Cl: 19,3% Tl: 30,7% P: 4,8%;

berechnete Werte für das ϕ_4PTlCl_4 :

C: 41,6% H: 3,0% Cl: 20,8% Tl: 29,9% P: 4,6%.

Die Darstellung des ϕ_4PTlBr_4 im wässrigen Medium führt nur zu einer kolloidalen gelblichen Trübung des Lösungs-

mittels; der Komplex läßt sich weder durch Filtrieren noch durch Zentrifugieren abtrennen.

Einen feinkristallinen, hellgelben Niederschlag erhält man beim Zusammenbringen einer methanolischen Lösung von $\phi_4\text{PBr}$ und einer wässrigen TlBr_3 -Lösung. Auch hier ist ein Umfällen des gebildeten $\phi_4\text{PTlBr}_4$ aus Chloroform mit Äther möglich. Dabei bilden sich hellgelb schimmernde Blättchen.

Die gefundenen Analysenwerte stimmen mit denen für das $\phi_4\text{PTlBr}_4$ berechneten gut überein.

gefunden: C: 33,2%; H: 2,9%; Br: 36,0%; Tl: 24,3%; P: 3,0%

berechnet: C: 33,7%; H: 2,1%; Br: 37,2%; Tl: 23,7%; P: 3,5%

Der Schmelzpunkt wurde zu 186°C bestimmt.

Die Verbindungen sind leicht löslich in Aceton und Chloroform, schwer löslich in Äther und Wasser. Beim Erhitzen auf 407° zersetzt sich die Chlorverbindung unter Bildung von TlCl .

Bei der Molekulargewichtsbestimmung des $\phi_4\text{PTlCl}_4$ in Sulfolan erhielten wir nur die Hälfte des berechneten Molekulargewichtes; d.h. der Komplex liegt in dem Lösungsmittel ionisch dissoziiert vor. Es ist anzunehmen, daß die Dissoziation nach der Gleichung



verläuft.

4.3. Die Darstellung von Komplexen des Tetrajodo- thallat(III)-anions

TlJ_3 mit trivalentem Tl ist unbekannt. Man erhält wohl beim Versuch seiner Darstellung eine Verbindung dieser Bruttozusammensetzung, doch handelt es sich hierbei um Tl^+J_3^- , ein Polyjodid des Tl(I) -Kations.

M $[\text{TlJ}_4]^-$ -Verbindungen sind interessant im Zusammenhang mit der Frage über die Natur des TlJ_3 . A.G. SHARPE ⁴⁰⁾ sprach die Vermutung aus, daß wohl TlJ_3 aus Tl^+ und J_3^- -Ionen aufgebaut ist, aber bei einem Überschuß von J^- das Thallium wirklich im trivalenten Zustand in der Lösung vorliegt, der durch Komplexbildung des TlJ_4^- stabilisiert wird. Es existieren in der Literatur Angaben ⁴¹⁾ über Gleichgewichtsmessungen, die eine sehr große Gleichgewichtskonstante für die Reaktion



in wässriger Lösung erwarten lassen, aber es gab bis in jüngster Zeit keinen Beweis für die Existenz eines $[\text{TlJ}_4]^-$ -Ions.

Erst COTTON ⁷⁾ gelang es Tetraalkylammonium- und Tetraphenylarsoniumtetrajodothallate(III) sowie das $\text{TlJ}_3[(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{PO}]_3$ darzustellen. Die Isolierung dieser Komplexe scheint SHARPE's Ansicht zu bestätigen.

Aufgrund dieser Literaturangaben versuchten wir das $\emptyset_3\text{CTlJ}_4$ und das $\emptyset_4\text{PTlJ}_4$ aus den entsprechenden Chlorothallatkomplexen in Acetonitril durch doppelte Umsetzung mit NaJ darzustellen.

Löst man $\emptyset_3\text{CTlCl}_4$ in Acetonitril und versetzt diese Lösung mit der äquivalenten Menge NaJ im gleichen Solvens, so fällt sofort NaCl aus. Eine Isolierung des sich gebildeten $\emptyset_3\text{CTlJ}_4$ gelang nur unter partieller Zersetzung der Substanz. Die Bildung des Komplexes konnte aber spektroskopisch nachgewiesen werden.

Der Versuch, aus dem $\emptyset_4\text{PTlCl}_4$ durch doppelte Umsetzung mit NaJ in Acetonitril $\emptyset_4\text{PTlJ}_4$ zu erhalten, führte zu einer tiefroten kristallinen Verbindung, die der erwarteten Zusammensetzung entsprach.

Es ist eine äußerst stabile Verbindung, die selbst im Hochvakuum kein Jod abgibt, und bei 188° ohne Zersetzung schmilzt.

Analysenwerte der Verbindung:

gef.: C: 28,0%; H: 2,4%; J: 48,4%; Tl: 18,5%; P: 2,7%

ber.: C: 27,5%; H: 1,9%; J: 48,2%; Tl: 19,4%; P: 3,0%

4.4. Die I.R.-Spektren der Onium-Komplexe der Thallium(III)-halogenide

Das I.R.-Spektrum der $\phi_3\text{CTlX}_4$ -Verbindungen zeigt im Hinblick auf die Bandenlagen und Intensitäten den für das Tritylkation charakteristischen Aufbau. Im Vergleich zu dem von D.W.A. SHARP und SHEPPARD ⁴²⁾ untersuchten Spektrum des Trityltetrafluoroborats - $\text{C}_{19}\text{H}_{15}\text{BF}_4$ - zeigen sich nur geringe Unterschiede in den Bandenlagen.

Für das TlX_4^- -Anion ist eine tetraedrische Struktur zu erwarten, wie sie für die Verbindungen LiTlF_4 ⁴³⁾, Tl_2Br_4 ²⁷⁾ und $\phi_4\text{AsTlCl}_4$ ⁷⁾ nachgewiesen werden konnte. Die Bandenlagen in den verschiedenen Spektren gibt Tabelle 3 wieder.

Vergleicht man die Spektren der Komplexverbindungen mit den Ausgangsprodukten, so erscheinen die Banden bei ca. 700 cm^{-1} und 800 cm^{-1} besonders charakteristisch für die Ausbildung des Tritylkations zu sein.

Das Auftreten dieser Banden in dem Reaktionsprodukt von $\phi_3\text{CTlCl}_4$ mit NaJ in Acetonitril weist auf die Bildung des im festen Zustand äußerst instabilen $\phi_3\text{CTlJ}_4$ hin.

Für das Tritylkation kann nach SHARP ⁴²⁾ eine D_3^- -Symmetrie am zentralen C-Atom angenommen werden, während im Tritylhalogenid die Symmetrie D_{3h} vorliegt.

Tabelle 3

$\phi_3 \text{CTlCl}_4$	$\phi_3 \text{CTlBr}_4$	$\phi_3 \text{CTlJ}_4$	$\phi_3 \text{CCl}$	$\phi_3 \text{CBr}$
2940 w			3000 w	3080 w
			1950 w	1960 w
			1880 w	1900 w
			1800 w	1810 w
1572 vs	1582 vs	1600 m	1540 w	1580 w
1480 m	1482 s	1492 s	1480 s	1488 s
1451 s	1450 vs	1448 s	1440 s	1442 s
			1387 w	1390 w
1352 vs	1350 vs	1330 m	1315 s	1320 m
1296 vs	1296 vs	1280 m		
1275 sh	1275 w	1265 m		
			1220 w	1218 m
			1200 m	1205 m
1184 m	1182 s	1180 w	1185 m	1190 m
1162 w	1167 m	1169 m	1145 w	1145 m
1022 vw	1030 m	1032 m	1078 s	1082 m
996 s	997 vs	1003 s	1040 s	1040 s
982 w	980 m	942 w	1000 m	1003 s
954 vw	951 m	932 m	932 m	930 m
915 w	913 w	913 w	915 w	925 w
842 m	841 s	892 w	895 s	895 m
			850 m	845 m
			825 m	
809 m	807 m	805 m		
769 s	768 vs	760 s	758 s	760 vs
			744 w	740 s
			733 s	730 s
698 vs	701 vs	702 s		
			660 w	660 m
623 m	626 s	640 m	631 s	625 s
607 w	611 m			
467 s	467 s			
405 s	406 s			
			347 s	316 m
311 vs			285 vw	
				257 m
				228 s
	214 s			

Die Spektren der $\emptyset_3\text{CX}$ enthalten alle eine Bande bei 630 cm^{-1} . In den Komplexen ist diese in zwei bei 610 cm^{-1} und $620 - 640\text{ cm}^{-1}$ liegende Banden aufgespalten.

Die Banden bei 311 cm^{-1} (im $\emptyset_3\text{CTlCl}_4$) und bei 214 cm^{-1} (im $\emptyset_3\text{CTlBr}_4$) können mit Sicherheit der $\nu(\text{Tl-X})$ -Frequenz zugeordnet werden. Sie gehören zur F_2 -Rasse - bei T_d -Symmetrie des Anions - und sind deshalb sowohl infrarot- als auch ramanaktiv.

JOHNSON ³³⁾ ordnet die sehr breite Bande in den von ihm untersuchten TlCl_4^- -Komplexen - $[(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{N}]\text{TlCl}_4$ und $\emptyset_4\text{AsTlCl}_4$ - bei 292 cm^{-1} ebenfalls der Tl-Cl -Frequenz zu. Mc WHINNIE ⁴⁴⁾ gibt aufgrund seiner Untersuchungen des $\emptyset_4\text{AsTlCl}_4$ die Werte der $\nu(\text{Tl-Cl})$ -Frequenz mit 304, 295 und 281 cm^{-1} an (in verschiedenen Lösungsmitteln aufgenommen).

Wir konnten bei dem $\emptyset_3\text{CTlCl}_4$ -Komplex weder in Nujol noch in Vestolen eine Aufspaltung der sehr intensiven Bande bei 311 cm^{-1} beobachten. Ein Lösungsmittelspektrum des $\emptyset_3\text{CTlCl}_4$ in Methylenchlorid zeigt eine äußerst starke Bande bei 292 cm^{-1} .

SPIRO ³⁴⁾ erhielt bei ramanspektroskopischen Untersuchungen wässriger Lösungen von TlCl_4^- -Anionen eine

Bande bei 305 cm^{-1} .

Geht man von der TlCl_4^- -Verbindung zu der TlBr_4^- über, so ist nach JOHNSON ³³⁾ eine Erniedrigung der (Tl-X)-Frequenz um den Faktor 0,70 zu erwarten. Die Bande bei 214 cm^{-1} im $\emptyset_3\text{CTlBr}_4$ entspricht ungefähr dieser Annahme. Außerdem gibt M.L. DELWAULLE ³⁵⁾ aus ramanspektroskopischen Untersuchungen für die ν_3 des TlBr_4^- -Anion den Wert 209 cm^{-1} an.

Die gute Übereinstimmung der Bandenlage der Valenzschwingung mit den Literaturangaben läßt sowohl im $\emptyset_3\text{CTlCl}_4$ als auch im $\emptyset_3\text{CTlBr}_4$ die Annahme zu, daß das Anion T_d -Symmetrie besitzt.

Die I.R.-Spektren der $\emptyset_4\text{PTlX}_4$ -Komplexe sind in der Tabelle 4 wiedergegeben.

Das langwellige Spektrum des $\emptyset_4\text{PTlCl}_4$ deutet wiederum auf das Vorliegen einer T_d -Symmetrie des Anions hin ($\nu_3 = 310\text{ cm}^{-1}$).

Der langwellige Spektralbereich der $\emptyset_4\text{PTlX}_4$ ($\text{X} = \text{Br}, \text{J}$) läßt keine eindeutigen Aussagen über die Symmetrie der Anionen zu.

Tabelle 4

$\emptyset_4\text{PTlCl}_4$	$\emptyset_4\text{PTlBr}_4$	$\emptyset_4\text{PTlJ}_4$	$\emptyset_4\text{PCl}$	$\emptyset_4\text{PBr}$
			3055 w	3050 w
			1630 w	1632 w
1587 w	1587 w	1585 w	1585 w	1583 w
1485 m	1485 m	1480 m	1485 m	1485 m
1445 m	1442 m	1440 m		
1440 s	1435 s	1435 s	1438 s	1438 s
1315 w	1315 w	1310 w	1317 w	1315 w
1187 w	1187 w	1183 w	1183 w	1185 w
1105 s	1110 s	1110 s	1108 vs	1108 vs
1024 w	1027 w	1027 w	1025 w	1025 w
995 m	995 m	998 m	997 m	997 m
925 w	925 w	925 w		
845 w	845 w	845 w	855 w	855 w
	760 m		765 m	765 m
745 m	755 m	755 m	755 w	755 w
	750 m	750 m		
723 s	725 s	723 s	728 s	722 s
690 s	690 s	688 s	695 s	690 s
533 vs	532 vs	529 vs	531 s	539 s
440 m	452 m	453 m		
		438 w		
310 vs				
	292 m			
		261 w		
	218 w	218 s, br	216 s	

5. Experimenteller Teil

5.1. Darstellung der Ausgangssubstanzen

5.1.1. Darstellung des Thallium(III)-chlorids

In das Reaktionsgefäß wurden 50 g Thallium(I)-chlorid, in 50 ml H_2O suspendiert, eingebracht und unter Rühren ein heftiger Chlorstrom durchgeleitet. Bereits nach einigen Minuten bildeten sich gelbe Kristalle von Thallium(I)-chlorothallaten(III). Die weitere Oxydation verlief relativ langsam. Nach einigen Stunden erhielt man eine klare Lösung von öligler Konsistenz, aus der beim Abkühlen auf -30°C farblose Kristalle des Tetrahydrates $\text{TlCl}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ erhalten wurden.

Die überschüssige Lösung wurde abdekantiert. Die Entwässerung des Kristallbreies erfolgte im Hochvakuumexsikkator über konz. H_2SO_4 oder P_2O_5 . Dieser Arbeitsgang verlief äußerst langsam; erst nach Wochen konnte das wasserfreie TlCl_3 erhalten werden. Dabei wurde eine teilweise Zersetzung des TlCl_3 in Chlor und TlCl beobachtet. Ein indirekter Beweis für diesen Vorgang stellte die Bildung der Thallium(I)-chlorothallate(III) dar, die beim

Auflösen des Produktes in polaren Lösungsmitteln erhalten wurden. Der Anteil des $TlCl$ im Dehydratationsprodukt betrug etwa 35 %.

5.1.2. Die Darstellung von Thallium(III)-chlorid bzw.

-bromid-Lösungen in Acetonitril

Die Darstellung von wasserfreiem $TlCl_3$ verlief äußerst zeitraubend. Ein wasserfreies $TlBr_3$ ist unbekannt. Deshalb kamen fast ausschließlich Lösungen der Halogenide in Acetonitril zur Anwendung.

Zur Darstellung der $TlCl_3$ -Acetonitrillösung ³³⁾ wurde ein starker Cl_2 -Strom durch eine Suspension von $TlCl$ (1,2 g) in absolutiertem Acetonitril (30 ml) geleitet. Nach ungefähr 30 Minuten, als das ganze $TlCl$ sich aufgelöst hatte, wurde das überschüssige Cl_2 mittels eines starken N_2 -Stromes aus der Lösung entfernt. Es wurde eine fast farblose Lösung des $TlCl_3$ erhalten.

Darstellung der $TlBr_3$ -Lösung: man ließ zu einer Suspension von $TlBr$ (1 g) in absolutiertem Acetonitril (20 ml) langsam unter Rühren die entsprechende Menge Br_2 zutropfen. Um Nebenreaktionen zu vermeiden, mußte das Reaktionsgemisch auf eine Temperatur von -10 bis $0^\circ C$ gehalten werden.

Nach Beendigung der Reaktion wurde das überschüssige Brom mit einem N_2 -Strom ausgetrieben. Man erhielt eine hellgelbe Lösung des $TlBr_3$.

5.1.3. Die Absolutierung der Lösungsmittel

Äther wurde über Calciumhydrid einige Tage stehengelassen und dann anschließend in eine Schliffflasche überdestilliert, deren Boden mit frisch regeneriertem Molekularsieb bedeckt war. Das Molekularsieb (Fa. Merck, Porengröße $4 \text{ \AA}$) wurde kurz vorher im Hochvakuum bei 300° C getrocknet.

Petroläther, Acetonitril und Tetrahydrofuran wurden destilliert und anschließend ebenfalls über Molekularsieb aufbewahrt. Benzol wurde an einer Aluminiumoxidsäule gereinigt und über Natrium stehengelassen. Alle sonstigen Lösungsmittel wurden lediglich destilliert.

5.1.4. Die Synthese von Tetraphenylphosphoniumchlorid

bzw. -bromid

ϕ_4PCl : Zu seiner Darstellung setzt man Triphenylphosphin mit dem Diazoniumsalz des Anilins um ⁴⁵⁾.

Die wässrige Diazoniumsalzlösung wurde nach den üblichen Methoden dargestellt und in einen Dreihalskolben filtriert.

Der Diazoniumsalzlösung setzt man pro Mol Säureüberschuß 3 Mol Natriumacetat zu. Sodann wurde der Kolben verschlossen und durch den Tropftrichter anteilweise, nach Maßgabe der Gasentwicklung, eine dem Diazoniumsalz äquivalente Menge Triphenylphosphin in Essigester zugesetzt. Die Umsetzung ist beendet, wenn nach Zusatz der erforderlichen Menge ϕ_3P keine Gasentwicklung mehr stattfindet. Es wurde angesäuert, die wässrige Schicht vom Essigester abgetrennt und mehrmals mit Äther ausgeschüttelt, wodurch ein Teil der färbenden Verunreinigungen entfernt wurde. Der Essigester sowie eine etwa auftretende ölige Phase wurden erschöpfend mit Wasser ausgezogen und die Auszüge mit der wässrigen Phase vereint. Die wässrige Phase wurde mit überschüssiger HCl versetzt, etwas eingeeengt und mit Chloroform im Flüssigkeitsextraktor ausgezogen. Nach Abdunstung des $CHCl_3$ hinterbleibt das ϕ_4PCl (Smp: 265-267°).

ϕ_4PBr : Die Darstellung erfolgte nach einer Vorschrift von H.H. WILLARD ⁴⁶⁾.

Eine Lösung von Phenylmagnesiumbromid wurde aus C_6H_5Br (160 g) und 20,9 g Mg in 600 ml Äther unter N_2 -Atmosphäre dargestellt. Die Lösung wurde mit Eis gekühlt, und unter starkem Rühren mit 18 g PCl_3 , in 50 ml Äther gelöst, langsam versetzt.

Das Reaktionsgemisch wurde am Rückfluß und unter Rühren noch eine Stunde erhitzt.

Danach leitete man einen feinen Strom von trockenem O_2 durch die Mischung, wobei stark gekühlt wurde. Nachdem das Reaktionsgemisch mit 250 g Eis und 80 ml konz. HCl behandelt wurde, wird die Ätherschicht abgetrennt und verworfen. Zu dem Produkt, das sich als Öl abgeschieden hat, und der wässrigen Schicht wurde solange Wasser zugefügt, bis das Gesamtvolumen 1 Liter betrug.

Die Mischung wurde solange erhitzt, bis sich praktisch das gesamte Öl gelöst hatte. Sie wurde dann mit Aktivkohle versetzt und abfiltriert.

Zu dem heißen Filtrat wurden 250 g NaCl dazugegeben.

Die Lösung wurde gekühlt, das ausfallende $\phi_4\text{PBr}$ abfiltriert, getrocknet und mit Äther gewaschen.

Sowohl das $\phi_4\text{PCl}$ als auch das $\phi_4\text{PBr}$ wurden noch einige Male aus Chloroform mit Äther umgefällt.

5.2. Darstellung der Amminkomplexe der Thallium(III)-
halogenide

5.2.1. Die Umsetzung von TlCl_3 - bzw. TlBr_3 -Lösung
in Acetonitril mit flüssigem Ammoniak

Zu 30-40 ml flüssigem NH_3 - nach vorherigem Trocknen über Na-Metall - in einer Glasfritte ließen wir 10 ml TlCl_3 - bzw. TlBr_3 -Lösung in Acetonitril tropfen. Sofort fiel eine farblose, pulverförmige Substanz an, die sich selbst in siedendem NH_3 nicht löste.

Der Niederschlag wurde drei- bis viermal mit 40-50 ml flüssigem NH_3 gewaschen. Das Acetonitril geht mit in den Waschammoniak.

Die erhaltenen Substanzen wurden bei Raumtemperatur im Hochvakuum getrocknet und im Schlenkrohr unter N_2 -Atmosphäre aufbewahrt. Im Waschammoniak-Rückstand kann kein Thallium (mit Flammenfärbung) mehr nachgewiesen werden. Die Umsetzung erfolgt also quantitativ.

Die gefundenen Analysenwerte entsprachen der Zusammensetzung $\text{TlCl}_3 \cdot 4,6\text{NH}_3$ bzw. $\text{TlBr}_3 \cdot 4,3\text{NH}_3$.

5.2.2. Die Umsetzung von $TlCl_3$ - bzw. $TlBr_3$ -Lösung

in Acetonitril mit gasförmigem Ammoniak

Leitet man in eine ungefähr 10 %-ige Lösung von $TlCl_3$ ($TlBr_3$) in Acetonitril - unter Ausschluß von Feuchtigkeit - trockenes NH_3 -Gas ein, so fällt unter starker Wärmeentwicklung (eine Kühlung des Reaktionsgefäßes ist notwendig) ein farbloses Pulver aus. Es wurde in einer N_2 -Atmosphäre vom Lösungsmittel abfiltriert und im Hochvakuum bei 30-40° C getrocknet.

Die so erhaltenen Substanzen waren frei von Acetonitril und entsprachen in ihrer Stöchiometrie den im flüssigen Ammoniak erhaltenen Produkten vollkommen.

5.3. Thermische Zersetzung der TlX_3 -Amminkomplexe

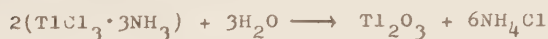
5.3.1. Differentialthermoanalyse der TlX_3 -Amminkomplexe

Die differentialthermoanalytischen Untersuchungen wurden mit dem Gerät DTA 900 der Firma Du Pont durchgeführt. Als Indikator dienten Cromel-Alumel-Thermoelemente. Die Temperaturangaben dieser Arbeit sind korrigiert. Die Aufheizrate wurde bei den einzelnen Diagrammen angegeben. Die Untersuchungen im Vakuum wurden bei 50-80 Millitorr durchgeführt.

5.3.2. Thermischer Abbau des $\text{TlCl}_3 \cdot 4,6\text{NH}_3$

In Portionen von 1-2 g wurde $\text{TlCl}_3 \cdot 4,6\text{NH}_3$ in einer Sublimationsapparatur im Hochvakuum (50 Millitorr) auf $120-140^\circ \text{C}$ erwärmt. Dabei erfolgte unter starker Aufwirbelung der Substanz die Abgabe von NH_3 , das in den drei Kühlfallen (Kühlmittel: flüssiger N_2) nachgewiesen werden konnte. Nach ungefähr 30-40 min. war die Abgabe des NH_3 beendet. Das erhaltene farblose, pulverförmige Produkt entsprach in seinen Analysenwerten der Zusammensetzung $\text{TlCl}_3 \cdot 3\text{NH}_3$.

Die Verbindung ist unlöslich in Benzol, Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff, Methanol, Sulfolan und Ather. Mit Wasser und an der Luft tritt Zersetzung unter Bildung von schwarzem Tl_2O_3 , (identifiziert mittels Debyeogramm und ASTM^{x)}-Kartei) und NH_4Cl ein.



Die gleiche Reaktion zeigt auch das Ausgangsprodukt.

Der größte Teil des so erhaltenen $\text{TlCl}_3 \cdot 3\text{NH}_3$ wurde portionsweise (ungefähr 1-2 g pro Ansatz) in der Sublimationsapparatur im Hochvakuum weiter erhitzt.

x) - AMERICAN SOCIETY FOR TESTING MATERIALS

Bei $150-180^{\circ}$ C bildete sich am Kühlfinger ein farbloser, flockiger Beschlag. Durch wiederholtes Sublimieren und nachfolgendes Abkratzen der Substanz vom Sublimationsfinger - unter N_2 -Atmosphäre - erhielt man so aus ungefähr 10 g $TlCl_3 \cdot 3NH_3$ drei Gramm der stark mit NH_4Cl verunreinigten neuen Verbindung. Der Rückstand (7 g) wurde gesammelt und später weiterverarbeitet.

Das Sublimat löste sich - im Unterschied zu NH_4Cl - nicht in absolutem Methanol. Eine Reinigung gelang daher durch 5- bis 6-maliges Waschen der Verbindung mit dem absolutierten, stickstoffgesättigten Alkohol.

Die Analysenwerte der so erhaltenen Substanz stimmten gut mit den für das $TlCl_3 \cdot 2NH_3$ berechneten überein. Das Produkt zersetzte sich mit Wasser unter Bildung von Tl_2O_3 und NH_4Cl .

Wurde der Sublimationsrückstand erneut im Hochvakuum auf $220 - 240^{\circ}$ erhitzt, so schmolz er unter Gelbfärbung auf, und der Sublimationsfinger überzog sich mit einer farblosen, glasigen Schicht.

Nach ungefähr einer Stunde war der Sublimationsvorgang beendet. Das Sublimat bestand zu 30-40% aus NH_4Cl .

Das Gemisch löste sich ausgezeichnet in absolutem Methanol und konnte deshalb durch Waschen nicht aufgetrennt werden.

Eine quantitative Abtrennung des NH_4Cl aus dem Rohprodukt gelang mittels Sublimation im Hochvakuum bei 100°C .

Die reine Verbindung entsprach in ihrer stöchiometrischen Zusammensetzung dem Ammonium-hexachlorothallat(III).

Auch stimmte das I.R.-Spektrum und das Debyeogramm der Substanz mit dem nach einer Vorschrift von R.J. MEYER ²⁾ dargestelltem $(\text{NH}_4)_3\text{TlCl}_6$ überein.

5.3.3. Thermischer Abbau des $\text{TlBr}_3 \cdot 4,3\text{NH}_3$

Wurde das Rohprodukt in einer Sublimationsapparatur im Hochvakuum vorsichtig erhitzt, erfolgte bereits bei $50-60^\circ$ die Abgabe von Ammoniak. Bei ca. 100° färbte sich die Substanz gelb und bildete eine dickflüssige Schmelze, die bei Raumtemperatur erstarrte. Am Sublimationsfinger schied sich NH_4Br ab. Elementares Brom konnte in den Kühlfallen nachgewiesen werden.

Ein $\text{TlBr}_3 \cdot n\text{NH}_3$ ($n < 4$) wurde nicht isoliert.

5.4. Darstellung des Ammonium-hexachlorothallats(III)

nach R.J. MEYER ²⁾

Das Dihydrat dieses Salzes wurde schon von NEUMANN ¹²⁾ beschrieben. R.J. MEYER erhielt das wasserfreie Salz, indem er $TlCl_3$ in kalter konz. Salzsäure löste und einen Überschuß von in wenig Wasser gelöstem NH_4Cl zusetzte. Es schied sich in silberglänzenden Blättchen ab.

5.5. Darstellung des $(NH_4)_3TlCl_6$ aus $TlCl_3 \cdot 3NH_3$

Wurde $TlCl_3 \cdot 3NH_3$ in verdünnter Salzsäure gelöst und die wässrige Lösung im Vakuum eingeengt, fielen farblose Kristalle aus.

I.R.-Spektrum, Debyeogramm und Analyse zeigten, daß sich $(NH_4)_3TlCl_6$ gebildet hat.

5.6. Die Umsetzung von Tritylchlorid mit $TlCl_3$

5.6.1. Die Umsetzung in unpolaren Lösungsmitteln

Das bei den folgenden Reaktionen verwendete Tritylchlorid stammt von der Fa. Merck, Darmstadt.

Zu einer Suspension von $TlCl_3$ in CCl_4 oder Pentan wurde

eine Lösung von Tritylchlorid gegeben. Innerhalb von Minuten verfärbte sich die Oberfläche des Metallchlorids von farblos über orange schließlich dunkelbraun. Die Umsetzung war nach etwa 30 Minuten beendet.

Das erhaltene Komplexsalz war in CCl_4 und Pentan unlöslich und stark verunreinigt. Die Reinigung erfolgte durch Auflösen in Methylenchlorid und anschließendes Entfernen des Lösungsmittels unter N_2 -Atmosphäre.

5.6.2. Die Darstellung in polaren Lösungsmitteln

Schon während des Zutropfens einer Lösung von Chlor-triphenylmethan in polaren Lösungsmitteln (Methylenchlorid, Acetonitril) trat spontan die Farbe des Trityl-carboniumions auf, verbunden mit der Verfärbung der Flüssigkeit von hellgrün nach dunkelbraun.

Da die gleiche Farbe auch beim Auflösen von Tritylthalliumtetrachlorid in Methylenchlorid entsteht, ist anzunehmen, daß im CH_2Cl_2 der Komplex augenblicklich gebildet wird. Von gleichzeitig entstandenen Thallium(I)-chlorothallaten(III) wurde abdekantiert und das Lösungsmittel im Rotationsverdampfer bei $60-70^\circ \text{C}$ abgezogen.

Die so erhaltene feinkristalline, dunkelbraune Substanz wurde einige Stunden im Soxleth mit Petroläther eluiert, um überschüssiges Tritylchlorid zu entfernen, dann

mehrere Male mit Äther gewaschen und im Hochvakuum getrocknet. Erhalten wurde eine orange gefärbte kristalline Substanz, deren Zusammensetzung der Formel $C_{19}H_{15}TiCl_4$ entsprach.

5.6.3. Die Darstellung in Diäthyläther

Wird $TiCl_3$ in organischen Lösungsmitteln gelöst, so liegt es meist als mehr oder weniger stabiler Solvationskomplex vor. Während in Pyridin aufgrund der Ausbildung eines sehr stabilen Komplexes $TiCl_3 \cdot 2py$ ⁴⁷⁾ die Bildung eines $TiCl_3$ -Trityl-Komplexsalzes unterbleibt, ist der Ätherkomplex leichter anzugreifen ²⁾:



Die Umsetzung in Äther bietet zudem den Vorteil, daß sich das gebildete Komplexsalz in verhältnismäßig reiner Form abscheidet, die anfallenden Nebenprodukte aber in Lösung bleiben.

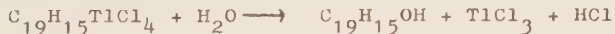
1,2 g $TiCl_3$ wurden unter Stickstoffdruck über eine Glasfritte in ätherischer Lösung in den Reaktionskolben gebracht. Anschließend wurden 1,35 g Tritylchlorid - in 10 ml Äther gelöst - langsam zutropft. Erhalten wurden

etwa 0,9 g Tritylthalliumtetrachlorid. Dies entspricht einer Ausbeute von 35 %.

Als Nebenprodukt konnte Tritan isoliert werden neben undefinierten Substanzen öligler Konsistenz.

Das erhaltene Komplexsalz wurde mehrmals mit Ather gewaschen und im Vakuum getrocknet. Geringe Mengen noch anhaftenden Lösungsmittels können einen langsamen Zerfall der Verbindung durch Reaktion mit dem Lösungsmittel bewirken.

An Luft zersetzte sich die Substanz unter Bildung von Tritanol:



Der Schmelzpunkt des Tritylthalliumtetrachlorids wurde zu 166° C bestimmt.

5.7. Die Umsetzung von Tritylbromid mit TiBr_3

5.7.1. Die Darstellung in Diäthyläther

Bei der Darstellung des $\phi_3\text{CTlCl}_4$ erwies sich Diäthyläther als bestes Reaktionsmedium. 0,8 g Tritylbromid wurden in 40 ml Äther gelöst und dazu 1,2 g TiBr_3 in Acetonitril tropfen lassen. Es bildete sich ein schweres braunes Öl; die darüberstehende ätherische Lösung war gelb gefärbt. Kristalle fielen nicht aus. Wurden die beiden Schichten getrennt aufgearbeitet, so konnten aus der Ätherschicht große Mengen an Tritan isoliert werden. Weder aus dem Öl noch aus dem Äther ließ sich ein dem $\phi_3\text{CTlCl}_4$ entsprechender Bromokomplex isolieren.

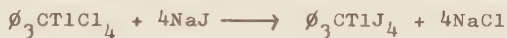
5.7.2. Die Darstellung in Acetonitril

Wurden zu 1,2 g $\phi_3\text{CBr}$, in 50 ml Acetonitril gelöst, langsam unter Rühren 1,6 g TiBr_3 in 20 ml Acetonitril tropfen lassen, so färbte sich die Lösung orangerot, doch fielen keine Kristalle aus. Zog man im Rotationsverdampfer bei Raumtemperatur das Lösungsmittel ab, so blieben rote Kristalle und geringe Mengen eines braunen Öles zurück, das mit Petroläther herausgewaschen wurde. Die reine Verbindung schmolz bei 164°C mit nachfolgender Zersetzung.

Das $\phi_3\text{CTlBr}_4$ ist bedeutend leichter löslich in Äther als der entsprechende Chlorokomplex. Es zeigt außerdem eine größere Stabilität und ist weniger feuchtigkeitsempfindlich.

5.8. Die Darstellung von Tritylthalliumtetrajodid

In einer doppelten Umsetzung in Acetonitril bildete sich das äußerst instabile $\phi_3\text{CTlJ}_4$:



0,25 g $\phi_3\text{CTlCl}_4$ wurden in 2,5 ml Acetonitril gelöst und unter Rühren bei Raumtemperatur 0,25 g NaJ in 2,5 ml des gleichen Lösungsmittels zutropfen lassen. Die Lösung färbte sich dunkelbraun und NaCl fiel aus. Man filtrierte ab und ließ das Filtrat einige Stunden bei -30°C stehen. Es schied sich nochmals NaCl ab, filtrierte und gab zu der Lösung die 5- bis 7-fache Menge an Diäthyläther.

Durch Einbringen der Lösung in eine Aceton-Trockeneis-Kältemischung kristallisierte das Acetonitril aus. Die Lösung wurde bei -40° abfiltriert und der Äther in einer N_2 -Atmosphäre bei möglichst tiefer Temperatur ($< 10^\circ$) abgeblasen. Man erhielt eine tiefdunkelrote Substanz.

Das I.R.-Spektrum der Substanz - in KJ-Pressling aufgenommen - zeigte das Vorliegen des $\emptyset_3\text{CTlJ}_4$ -Komplexes an. Die Verbindung ist äußerst feuchtigkeits- und wärmeempfindlich.

5.9. Die Umsetzung der Tetraphenylphosphoniumhalogenide mit Thallium(III)-halogeniden

5.9.1. Die Darstellung des Tetraphenylphosphonium- thalliumtetrachlorids

0,5 g TlCl wurden in einigen ml Wasser aufgeschlemmt und Cl_2 -Gas durchgeleitet. Es bildete sich eine klare Lösung von TlCl_3 .

Das überschüssige Chlor wurde durch Spülen mit N_2 entfernt. Zu dieser Lösung gaben wir - tropfenweise und unter Rühren - eine Lösung von 3,1 g Tetraphenylphosphoniumchlorid in Wasser.

Es bildete sich ein voluminöser, farbloser Niederschlag, der abfiltriert wurde. Er löste sich gut in Chloroform, aus dem er durch Äther umgefällt werden konnte. Man erhielt feine, farblose Kristalle.

$\emptyset_4\text{PTlCl}_4$ löst sich sehr gut in Aceton, CHCl_3 , Acetonitril; gut in Methanol und ist unlöslich in Ather. Der Schmelz-

punkt der Verbindung ergab sich zu 183° .

5.9.2. Die Darstellung des Tetraphenylphosphonium- thalliumtetrabromids

Die Darstellung des Komplexes in rein wässrigem Medium gelang nicht, da der Komplex kolloidal in Lösung ging. Gab man zu der wässrigen TlBr_3 -Lösung die äquivalente Menge $\phi_4\text{PBr}$ - aber in Methanol gelöst - fiel eine hellgelbe, feinkristalline Substanz aus, die in Chloroform gelöst und mit Äther vorsichtig umgefällt, in schönen gelbschimmernden Blättchen erhalten wurde.

$\phi_4\text{PTlBr}_4$ löst sich sehr gut in Aceton, Acetonitril, wenig in Methanol und ist unlöslich in Äther. Der Schmelzpunkt der Substanz liegt bei 186°C .

5.9.3. Die Darstellung des Tetraphenylphosphonium- thalliumtetrajodids

1,5 g $\phi_4\text{PTlCl}_4$ wurden in 5 ml Acetonitril gelöst. Dazu gab man eine äquivalente Menge NaJ, ebenfalls in Acetonitril gelöst. Es fiel aus der nun rot-orangen

Mischung NaCl aus. Nach dem Abfiltrieren wurde das Acetonitril im Rotationsverdampfer abgezogen und dunkelrote Nadeln blieben zurück. Der Komplex - noch mit NaCl verunreinigt - wurde mit Chloroform aufgenommen, vom unlöslichen NaCl abfiltriert, und im Filtrat mit Äther in tief dunkelroten, feinen Kristallen wieder ausgefällt. $\phi_4\text{PTlJ}_4$ ist im Gegensatz zum $\phi_3\text{CTlJ}_4$ sehr beständig und schmilzt bei 188°C .

5.10. Die Ausführung der I.R.-Spektren

Die in dieser Arbeit angegebenen I.R.-Spektren wurden im Bereich von $4000 - 625 \text{ cm}^{-1}$ mit dem Gitterspektrographen 257 der Fa. Perkin Elmer in KCl-, KBr- bzw. KJ-Presslingen aufgenommen.

Die Spektren im Bereich von $700 - 200 \text{ cm}^{-1}$ wurden mit dem Spektrographen I.R. 7 der Fa. Beckmann aufgenommen. Das große Oxydationsvermögen der Thallium(III)-halogenide gestattete es nicht, CsBr-Küvetten zu verwenden.

Als Trägersubstanz für die langwelligen Aufnahmen diente uns Vestolen^R 60/60 der Fa. Hüls, das dreimal aus Petroläther umkristallisiert wurde. Die Aufnahmetechnik ist in der Literatur bereits beschrieben ⁴⁸⁾.

5.11. Die Debye-Scherrer-Aufnahmen

Die Pulveraufnahmen wurden unter Verwendung von Cu-K α -Strahlung (Ni-Filter, 24 mA und 30 KV) am Kristalloflex 4 der Fa. Siemens mit einer Zylinderkammer (2r = 57,3 mm) aufgenommen. Die Präparate wurden durch Abfüllen in Röhrchen aus Spezialglas von 0,3 mm Durchmesser hergestellt.

Die Debyeogramme der TlX₃-Amminkomplexe und des (NH₄)₃TlCl₆ wurden photometrisch ausgewertet. In Tabelle 5 sind einige d-Werte der Verbindungen angegeben und die beobachteten Intensitäten der Reflexe.

Tabelle 5

TlCl ₃ ·4,6NH ₃		TlCl ₃ ·3NH ₃	
d (Å)	I _{beob.}	d (Å)	I _{beob.}
5,824	s.st.	5,980	s.st.
5,272	s.st.	5,272	s.st.
4,073	s.	3,965	s.
3,275	m.	3,252	m.
2,811	st.	2,794	st.
2,590	s.	2,590	s.
2,130	m.	2,149	m.
2,021	s.s.	1,947	s.
1,769	s.	1,850	s.
1,738	s.	1,744	s.s.
		1,708	s.

$\text{TlCl}_3 \cdot 2\text{NH}_3$		$\text{TlBr}_3 \cdot 4,3\text{NH}_3$		$(\text{NH}_4)_3\text{TlCl}_6$	
d (Å)	I _{beob.}	d (Å)	I _{beob.}	d (Å)	I _{beob.}
5,675	s.st.	6,320	s.st.	6,320	s.st.
5,035	s.	5,675	m.	5,400	s.
3,965	s.	5,400	m.	4,923	s.
3,229	m.	4,618	m.	4,226	s.
2,761	st.	4,148	m.	3,830	m.
2,575	s.	3,424	s.	3,704	m.
2,130	m.	2,937	st.	3,476	m.
2,047	m.	2,760	s.	3,015	m.
1,850	s.	2,440	s.	2,919	m.
1,696	s.	2,209	s.	2,828	m.
				1,421	st.
				1,026	st.

6. Literaturverzeichnis

=====

- 1) D.H. TEMPLETON
J. physic. Chem. 58, 940 (1954).
- 2) R.J. MEYER
Z. anorg. allg. Chem. 24, 337 (1900).
- 3) K. RENZ
Ber. dtsh. chem. Ges. 35, 1110 (1902).
- 4) W. KRAUSE, A. GROSSE
Ber. dtsh. chem. Ges. 59, 1712 (1926).
- 5) S. AHRLAND, I. GRENTHE
Acta chem. scand. 17, 1567 (1963).
- 6) M.K. AKHEMEDLI, E.A. BASHIROV
Russ. J. Inorg. Chem. 12, 245 (1967).
- 7) F.A. COTTON, B.F. JOHNSON
Inorg. Chem. 4, 502 (1965).
- 8) R. NAST
J. organomet. Chem. 6, 456 (1966).
- 9) Eph.S. MILLMAN
Ber. dtsh. chem. Ges. 50, 539 (1917).
- 10) A.P. KOTSCHETKOWA, W.G. TRONEV
Zh. neorg. Khim. 2, 2043 (1957).
- 11) A.P. KOTSCHETKOWA
Ber. Akad. Wiss. UdSSR 147, 1086 (1962).
- 12) G. NEUMANN
Liebig's Ann. Chem. 244, 345 (1888).

- 13) K. NAKAMOTO
"I.R. Spektra of Inorg. and Coordination Comps."
John Wiley, New York - London 1963, Seite 143.
- 14) J. FUJITA, K. NAKAMOTO
J. Amer. chem. Soc. 78, 3295 (1956).
- 15) I. NAKAGAWA, S. MIZUSHIMA
Bull. chem. Soc. Japan 28, 589 (1955).
- 16) S. MIZUSHIMA, I. NAKAGAWA
J. chem. Physics 23, 1367 (1955).
- 17) D.G. HILL, A.F. ROSENBERG
J. chem. Physics 22, 148 (1954).
- 18) M. KOBAYASHI, J. FUJITA
J. chem. Physics 23, 1354 (1955).
- 19) D.B. POWELL, N. SHEPPARD
J. chem. Soc. [London] 1956, 3108 (1956).
- 20) G.M. BARROW, R.H. KRUEGER, F. BASOLO
J. inorg. nuclear Chem. 2, 340 (1956).
- 21) G.F. SVATOS, J. Amer. chem. Soc. 79, 3313 (1957).
- 22) G.M. BARROW, R.H. KRUEGER, F. BASOLO
J. inorg. nuclear Chem. 2, 342 (1956).
- 23) T. SHIMANOUCI, I. NAKAGAWA
Spectrochim. Acta [London] 18, 89 (1962).
- 24) G. THIELE, K.H. KILIAN, W. WEIGL, K. BRODERSEN
Z. Naturforsch. 22 b, 1217 (1967).
- 25) Eigene Ergebnisse

- 26) F.Ya. KUL'BA, V.E. MIRONOW
Zh. neorg. Khim. 8, 672 (1962).
- 27) A.C. HAZELL
J. chem. Soc. [London] 1963, 3459 (1963).
- 28) T. WATANABA, M. ATOJI
Acta crystallogr. [London] 2, 405 (1950).
- 29) T. WATANABA, M. ATOJI
J. Amer. chem. Soc. 72, 3819 (1950).
- 30) J.L. HOARD, L. GOLDSTEIN
J. chem. Physics 2, 199 (1935).
- 31) M. LINHARD, W. MANTHEY
Z. Elektrochem. 57, 862 (1954).
- 32) G.B. DEACON, J.H.S. GREEN, R.S. NYHOLM
J. chem. Soc. [London] 1965, 3411 (1965).
- 33) B.F.G. JOHNSON, R.A. WALTON
Inorg. Chem. 5, 49 (1966).
- 34) T.G. SPIRO, Inorg. Chem. 4, 731 (1965).
- 35) M.L. DELVAULLE
Compt. rend. 238, 2522 (1935).
- 36) B. ZASLOW, R.E. RUNDLE
J. physic. Chem. 61, 490 (1957).
- 37) J.F. NORRIS und YOUNG
J. Amer. chem. Soc. 46, 2581 (1924).
- 38) H. MEERWEIN, V. HEDERICH
Liebigs Ann. Chem. 635, 8 (1960).

- 39) K. INGOLD
J. chem. Soc. [London] 1937, 1271 (1937).
- 40) A.G. SHARPE
J. chem. Soc. [London] 1952, 2165 (1952).
- 41) W. MAITLAND, R. ABEGG
Z. anorg. allgem. Chem. 49, 341 (1906)
- 42) D.W.A. SHARP, N. SHEPPARD
J. chem. Soc. [London], 1957, 674 (1957).
- 43) R. HOPPE, C. HEBECKER
Z. anorg. allgem. Chem. 335, 85 (1965).
- 44) W.R. Mc WHINNIE
J. chem. Soc. [London] 1966, 889 (1966).
- 45) L. HORNER, H. HOFFMANN
Chem. Ber. 91, 45 (1958).
- 46) H.H. WILLARD, L.R. PERKINS
J. Amer. chem. Soc. 70, 737 (1948)
- 47) F.Ya. KUL'BA, V.E. MIRONOW
Zh. neorg. Khim. 8, 911 (1963).
- 48) S. SCHIELE
Spectrochim. Acta [London] 22, 1967 (1966).
- 49) E.G. STEWARD, H.P. ROOKSBY
Acta crystallogr. [London] 6, 49 (1953).

L e b e n s l a u f

Am 17. November 1935 wurde ich als Sohn des Schlossers Peter Kilian und seiner Ehefrau Johanna, geb. Funk, in Bamberg geboren.

Vom Herbst 1942 bis Juli 1947 besuchte ich die Volksschule in Bamberg und danach die Oberrealschule in Bamberg, an der ich am 18. Juli 1957 die Reifeprüfung ablegte.

Im Wintersemester 1957/58 begann ich an der Universität Erlangen das Studium der Chemie. Die Diplom-Vorprüfung legte ich dort am 6. Juni 1961 ab, die Diplom-Hauptprüfung für Chemiker am 30. 10. 1963.

Seit dem 20. November 1965 bin ich mit Gudrun, geb. Schmid, verheiratet.

Offsetdruck - Fotodruck

Josef Hogl

8520 Erlangen, Hauptstr. 109, (Nähe Martin-Luther-Platz,) Tel. 22990

Offsetdruck-Fotodruck

J. Hogl, 852 Erlangen, Hauptstr. 109, (Nähe Martin-Luther-Platz) Tel. 22990
